

CRISTIANE REGINA BUDZIAK

**GRUPOS ÁCIDOS E CAPACIDADE DE OXIDAÇÃO DE ÁCIDOS HÚMICOS
COMO MÉTODO DE AVALIAÇÃO DE PROCESSOS DE COMPOSTAGEM**

Dissertação apresentada como requisito parcial à
obtenção do grau de Mestre em Química, Curso
de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências
Exatas, Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Salvio Mangrich

CURITIBA

2002

TERMO DE APROVAÇÃO

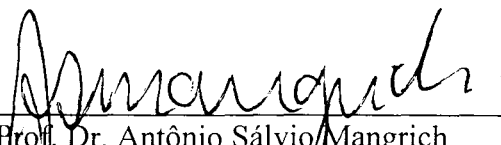
**GRUPOS ÁCIDOS E CAPACIDADE DE OXIDAÇÃO DE ÁCIDOS HÚMICOS
COMO MÉTODO DE AVALIAÇÃO DE PROCESSOS DE COMPOSTAGEM**

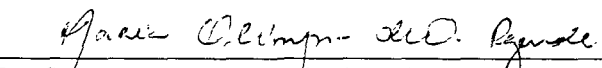
por

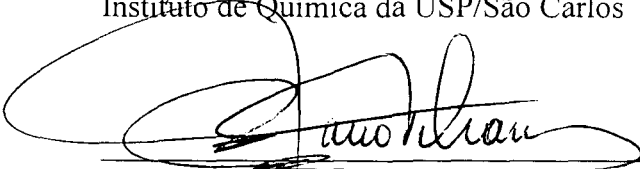
CRISTIANE REGINA BUDZIAK

Dissertação aprovada como requisito
parcial para obtenção do grau de
Mestre no Programa de Pós-Graduação em Química,
pela Comissão Examinadora composta por:

Orientador:


Prof. Dr. Antônio Sálvio Mangrich
Deptº de Química – UFPR


Profª. Drª. Maria Olímpia de Oliveira Rezende
Instituto de Química da USP/São Carlos


Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi
Deptº de Química – UFPR

Curitiba, 25 de outubro de 2002.

Aos meus pais Isidoro e Joana, a quem sou muito grata, pelo ensinamento mais precioso, o amor.

Dedico.

AGRADECIMENTOS

Muitas foram os que contribuíram para a realização desta dissertação mas na impossibilidade de enumerar a todos, cito aqueles que contribuíram mais significativamente.

A Deus, por sempre me acompanhar...

Ao Prof. Dr. Antonio Salvio Mangrich, orientador de meu trabalho, cuja extraordinária competência nunca lhe diminuiu a compreensão para com as minhas dificuldades. Pelo constante apoio, pela valiosa e efetiva colaboração e pela sua grande amizade.

À prof. Dra. Maria Olímpia de Oliveira Resende, do Instituto de Química da USP/São Carlos, SP, pela valiosa colaboração e gentileza em aceitar participar da Banca Examinadora.

Ao Prof. Dr. Marco Tadeu Grassi, Chefe do Departamento de Química da UFPR, também pela gentileza em aceitar participar da Banca Examinadora, e pelas interessantes e oportunas observações feitas sobre este trabalho, tanto em conversas informais quanto durante sua participação na banca do Exame de Qualificação.

A Tibagi Empreendimentos Ambientais pela gentileza em permitir o uso de sua Usina Piloto na Cidade de São José dos Pinhais, PR, para a preparação do composto aqui estudado.

Ao LACTEC pelas análises de termogravimetria.

À Universidade Federal do Paraná – Departamento de Química, pela acolhida.

À Capes e Paraná 12 meses pela concessão de bolsa de estudo.

Ao técnico Ângelo, pelo auxílio na determinação da capacidade de oxidação.

Aos amigos do Laboratório LabPPAm, Tatiane, Kátia, Betânia, Claudia, Isis, Lenise, Júlio, Fábio, Ademar e Ronei, pela ajuda e amizade.

Aos colegas do Departamento de Química.

Ao meu marido Fábio, pelo amor, paciência, carinho, compreensão e pela companhia nos fins de semana no laboratório.

Aos meus avós Estanislava (*in memorian*) e Jan, por me acolherem, acreditarem, e por sempre terem me ajudado a continuar meus estudos.

Aos meus avós Francisca e Augusto, pelos conselhos e por acreditarem em mim.

À minha família, pois junto a eles restauro minhas forças, e encontro apoio e estímulo para prosseguir o meu caminho tendo a certeza de que nunca estarei sozinha.

A Carta

"Um dia, uma pequena abertura apareceu num casulo. Um homem sentou e observou a borboleta por várias horas, conforme ela se esforçava para fazer com que seu corpo passasse através daquele pequeno buraco. Então, pareceu que ela havia parado de fazer qualquer progresso. Pareceu que ela tinha ido o mais longe que podia, e não conseguia ir mais. Então o homem decidiu ajudar a borboleta: ele pegou uma tesoura e cortou o restante do casulo. A borboleta então saiu facilmente. Mas seu corpo estava murcho e era pequeno e tinha as asas amassadas. O homem continuou a observá-la porque ele esperava que, a qualquer momento, as asas dela se abrissem e esticassem para serem capazes de suportar o corpo que iria se afirmar a tempo. Nada aconteceu! Na verdade, a borboleta passou o resto de sua vida rastejando com um corpo murcho e asas encolhidas. Ela nunca foi capaz de voar. O que o homem em sua gentileza e vontade de ajudar não compreendia, era que o casulo apertado e o esforço necessário à borboleta para passar através da pequena abertura era o modo pelo qual Deus fazia com que o fluido do corpo da borboleta fosse para as suas asas, de forma que ela estaria pronta para voar uma vez que estivesse livre do casulo. Algumas vezes, o esforço é, justamente, o que precisamos em nossa vida. Se Deus nos permitisse passar através de nossas vidas sem quaisquer obstáculos, Ele nos deixaria aleijados. Não iríamos ser tão fortes como poderíamos ter sido. Nós nunca poderíamos voar.

Eu pedi forças... e Deus deu-me dificuldades para fazer-me forte.

Eu pedi sabedoria... e Deus deu-me problemas para resolver.

Eu pedi prosperidade... e Deus deu-me cérebro e músculos para trabalhar.

Eu pedi coragem... e Deus deu-me pessoas com problemas para ajudar.

Eu pedi favores... e Deus deu-me oportunidades.

Eu não recebi nada do que pedi... mas eu recebi tudo de que precisava".

(Autor desconhecido)

SUMÁRIO

| | |
|--|------|
| LISTA DE TABELAS | vii |
| LISTA DE FIGURAS | viii |
| RESUMO | xi |
| ABSTRACT | xii |
| 1. INTRODUÇÃO..... | 1 |
| 1.1. OS RESÍDUOS DA INDÚSTRIA MADEIREIRA..... | 3 |
| 1.2. A COMPOSTAGEM | 4 |
| 1.3. A NATUREZA DOS COMPOSTOS..... | 5 |
| 1.4. LIGNINA..... | 7 |
| 1.5. PROCESSO DE HUMIFICAÇÃO | 9 |
| 1.6. ÁCIDOS HÚMICOS..... | 15 |
| 1.7. ACIDEZ EM SUBSTÂNCIAS HÚMICAS..... | 17 |
| 1.8. ESTUDOS ESPECTROSCÓPICOS..... | 17 |
| 1.8.1. Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica..... | 17 |
| 1.8.2. A interação eletrônica Zeeman..... | 22 |
| 1.8.3. A interação nuclear hiperfina | 26 |
| 1.8.4. Regras de seleção | 27 |
| 1.8.5. A separação de campo zero (interação fina) | 27 |
| 1.8.6. EPR de ácidos húmicos | 28 |
| 1.9. ESPECTROFOTOMETRIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)..... | 30 |
| 1.10. ESPECTROFOTOMETRIA DE ULTRAVIOLETA VISÍVEL (UV-VIS) | 31 |
| 1.10.1. Absorção de luz por substâncias húmicas..... | 31 |
| 1.11. ANÁLISES QUÍMICAS E FÍSICO-QUÍMICAS..... | 34 |
| 1.11.1. Análise Elementar (C, H, N e S)..... | 34 |
| 1.11.2. Acidez Carboxílica e Fenólica | 35 |
| 1.11.3. Capacidade de Oxidação | 35 |
| 1.12. ANÁLISE TÉRMICA TG E DTA..... | 35 |
| 2. OBJETIVOS..... | 37 |
| 3. MATERIAIS E MÉTODOS | 38 |
| 3.1. EXTRAÇÃO DOS ÁCIDOS HÚMICOS PELO MÉTODO DA IHSS (INTERNATIONAL HUMIC SUBSTANCE SOCIETY) [70]..... | 38 |
| 3.2. DETERMINAÇÃO DA ACIDEZ TOTAL E PARCIAL PELO MÉTODO DE SCHNITZER E GUPTA E DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE DE OXIDAÇÃO PELO MÉTODO DE TITULAÇÃO COM $K_3[Fe(CN)_6]$ | 39 |
| 3.2.1. Modificação do procedimento utilizado na determinação da acidez total e parcial pelo método Schnitzer E Gupta [66] | 39 |
| 3.2.1.1. Procedimento Utilizado Na Determinação Da Acidez Pelo Método Clássico De Schnitzer E Gupta [66]..... | 40 |
| 3.2.1.1.1. Acidez total..... | 40 |
| 3.2.1.1.2. Acidez parcial (carboxílica) | 42 |
| 3.2.1.2. Modificação de metodologia..... | 43 |
| 3.2.1.2.1. Determinação da Acidez dos Ácidos Húmicos | 43 |
| 3.2.1.2.2. Preparação das soluções para titulação. | 43 |
| 3.2.1.2.2.1. Preparação da solução de $Ba(OH)_2$ 0,1250 mol L ⁻¹ : | 43 |
| 3.2.1.2.2.2. Transferência da solução de $Ba(OH)_2$ | 44 |

| | |
|---|----|
| 3.2.1.2.3.1. Acidez total (soma de COOH + OH fenólica) | 45 |
| 3.2.1.2.3.2. Acidez parcial (carboxílica -COOH)..... | 49 |
| 3.2.1.2.3.3. Determinação de Acidez Fenólica (AOH). | 51 |
| 3.3. DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE DE OXIDAÇÃO DOS AH | 51 |
| 3.4. ANÁLISE ELEMENTAR (C,H,N,S)..... | 55 |
| 3.5. ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL E TERMOGRAVIMETRIA. | 57 |
| 3.6. ANÁLISES POR ESPECTROFOTOMETRIA DE FTIR | 57 |
| 3.7. ANÁLISES POR ESPECTROFOTOMETRIA DE UV-VIS | 57 |
| 3.8. ANÁLISES POR RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA | 58 |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO | 61 |
| 4.1. VARIAÇÕES DA TEMPERATURA COM A COMPOSTAGEM..... | 60 |
| 4.2. ANÁLISES QUÍMICAS PARA LODO BIOLÓGICO | 61 |
| 4.3. ANÁLISE ELEMENTAR..... | 63 |
| 4.4. ESPECTROFOTOMETRIA DE INFRAVERMELHO..... | 64 |
| 4.5. ESPECTROFOTOMETRIA DE ULTRAVIOLETA VISÍVEL (UV-VIS) | 67 |
| 4.6. ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL E TERMOGRAVIMETRIA (DTA E TG)... | 71 |
| 4.7. ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (RPE)..... | 77 |
| 4.8. DETERMINAÇÃO DE GRUPOS ÁCIDOS (ACIDEZ TOTAL, CARBOXÍLICA E FENÓLICA)..... | 85 |
| 4.9. DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE DE OXIDAÇÃO (CO)..... | 89 |
| 5. CONCLUSÕES..... | 95 |
| 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 97 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| TABELA 1 ANÁLISES QUÍMICAS PARA O LODO DA IGUAÇU CELULOSE E PAPEL S/A..... | 61 |
| TABELA 2 ANÁLISE ELEMENTAR DOS AH (C,H,N,S), E RELAÇÕES H/C, N/C, O/C. | 63 |
| TABELA 3. RAZÕES E4/E6 E E2/E4 DAS AMOSTRAS EM SOLUÇÃO E POR REFLECTÂNCIA NORMALIZADAS. | 68 |
| TABELA 4. DADOS OBTIDOS NA ANÁLISE TÉRMICA DOS AH (TG). | 71 |
| TABELA 5 DADOS DE SPIN/G DAS AMOSTRAS DE AH COMPOSTADAS..... | 82 |
| TABELA 6- ACIDEZ FENÓLICA (ϕ -OH), ACIDEZ CARBOXÍLICA (COOH), E ACIDEZ TOTAL ($\text{mmol H}^+ \text{g}^{-1}$ AH) [47], EM AH DE COMPOSTO EM DIFERENTES TEMPOS DE COMPOSTAGEM. | 84 |
| TABELA 7 CAPACIDADE DE OXIDAÇÃO ($\text{CO} (\text{mmol}_e.\text{g}^{-1}$ AH)), EM AH DE COMPOSTO EM DIFERENTES TEMPOS DE COMPOSTAGEM. | 90 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| FIGURA 1.1– PILHA DE SERRAGEM EM ATERRO INADEQUADO, NA SEDE DO MUNICÍPIO DE RESERVA, PR, DE ONDE FOI RETIRADO O MATERIAL PARA O ESTUDO NESTA DISSERTAÇÃO. | 4 |
| FIGURA 1.2 - PRECURSORES BÁSICOS NA FORMAÇÃO DA MOLÉCULA DE LIGNINA. ALCOOIS SINAPÍLICO, CONIFERÍLICO, <i>P</i> -CUMARÍLICO. | 8 |
| FIGURA 1.3 - PRINCIPAIS UNIDADES AROMÁTICAS PRESENTES NA MOLÉCULA DE LIGNINA. | 8 |
| FIGURA 1.4 - MODELO PROPOSTO PARA A ESTRUTURA DA LIGNINA DE CONÍFERAS [23]. | 9 |
| FIGURA 1.5 - SÍNTESE DE AHS [28]. | 10 |
| FIGURA 1. 6 - ESTRUTURAS DE SEU COMPLEXOS METÁLICOS COM OS ÍONS VO^{2+} (A) E Cu^{2+} (B). | 11 |
| FIGURA 1.7 MECANISMOS DE FORMAÇÃO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS DO SOLO STEVENSON [30]. | 12 |
| FIGURA 1.8 TEORIA DE FORMAÇÃO DO HÚMUS POR LIGNINA WAKSMAN [32]. | 13 |
| FIGURA 1. 9 DESMETILAÇÃO E A DESPOLIMERIZAÇÃO DO COMPLEXO DE LIGNOCELULOSE(FILLEY 2002). [33] | 14 |
| FIGURA 1.10 - PROPRIEDADES DOS ÁCIDOS HÚMICOS EM MEIO AQUOSO. | 16 |
| FIGURA 1. 11 – COMPARAÇÃO* ENTRE A CURVA DE ABSORÇÃO, PRIMEIRA DERIVADA E SEGUNDA DERIVADA DE UM EXPERIMENTO DE RPE PARA UMA AMOSTRA CUJO $S = \frac{1}{2}$ | 19 |
| FIGURA 1. 12 – PERDA DA DEGENERESCÊNCIA DOS ESTADOS DE SPIN PARA UM SISTEMA DE $S = \frac{1}{2}$, PELA APLICAÇÃO DE UM CAMPO MAGNÉTICO (EFEITO ZEEMAN). | 22 |
| FIGURA 1.13 - SEMIQUINONAS PRODUZIDAS PELA REDUÇÃO DE QUINONAS OU PELA OXIDAÇÃO DE <i>ORTO</i> - E <i>PARA</i> -DIFENÓIS. | 28 |
| FIGURA 1.14 - ESPECTRO TÍPICO DE RPE DE AH. | 29 |
| FIGURA 1. 15 - ESTRUTURA ORGÂNICA: (A – ALIFÁTICA; B – AROMÁTICA) | 31 |
| FIGURA 1.16 – COMPARAÇÃO DO COMPRIMENTO DE ONDA DE ABSORBÂNCIA MÁXIMA λ_{max} , A COR, E A EMISSÃO DE TRES MOLÉCULAS COM 1, 3, E 5 ANÉIS AROMÁTICOS RESPECTIVAMENTE. A EMISSÃO E MUDANÇA DE ABSORÇÃO PARA COMPRIMENTO DE ONDA MAIORES COM O AUMENTO DA CADEIA CONJUGADA [64]. | 33 |
| FIGURA 3.1 – GARRAFA UTILIZADA PARA ARMAZENAMENTO DE HIDRÓXIDO DE BÁRIO. | 43 |
| FIGURA 3. 2 - 1 – (A) AGULHA DE CATETER PARA ADIÇÃO DE $Ba(OH)_2$; (B) FRASCO DE POLIETILENO; (C) SEPTO DE BORRACHA. 2 – (D) AGULHA PARA SAÍDA DE ARGÔNIO; (E) AGULHA PARA ENTRADA DE ARGÔNIO; (F) CÂNULA PARA PASSAGEM DE ARGÔNIO. | 44 |
| FIGURA 3.3 - PROCESSO DE ADIÇÃO DE $Ba(OH)_2$ À AMOSTRA: FRASCO CONTENDO AMOSTRA (1), BURETA (2), FRASCO DE $Ba(OH)_2$ (3), CILINDRO DE ARGÔNIO (4). | 45 |
| FIGURA 3.4 - SISTEMA UTILIZADO PARA RETIRADA DE UMA ALÍQUOTA DA SOLUÇÃO CONTENDO EXCESSO DE $Ba(OH)_2$ | 46 |

| | |
|---|----|
| FIGURA 3.5 – SISTEMA UTILIZADO NA TRANSFERÊNCIA DA ALÍQUOTA DA SOLUÇÃO CONTENDO EXCESSO DE $\text{Ba}(\text{OH})_2$ PARA A CÉLULA ELETROQUÍMICA. | 46 |
| FIGURA 3.6 – SISTEMA UTILIZADO NA TITULAÇÃO DA ALÍQUOTA RETIRADA DA SOLUÇÃO CONTENDO EXCESSO DE $\text{Ba}(\text{OH})_2$, COM HCl $0,5 \text{ MOL.L}^{-1}$ | 47 |
| FIGURA 3.7 – MOLÉCULA DO ÁCIDO SALICÍLICO E DO ÂNION SALICILATO..... | 47 |
| FIGURA 3.8 – ESQUEMA DA EQUAÇÃO REDOX..... | 51 |
| FIGURA 3.9 - CURVA DE TITULAÇÃO DA CAPACIDADE DE OXIDAÇÃO | 54 |
| FIGURA 3.10 - A - APARELHAGEM DA CAPACIDADE DE OXIDAÇÃO. B - APARELHAGEM DA CAPACIDADE DE OXIDAÇÃO COM BALÃO DE ARGÔNIO..... | 55 |
| FIGURA 4.1 – VARIAÇÕES DA TEMPERATURA COM A COMPOSTAGEM. | 60 |
| FIGURA 4.2 – ÁREAS DOS CARBOXÍLICOS E CARBOXILATOS..... | 64 |
| FIGURA 4.3 - ESPECTROS POR TRANSMITÂNCIA DE AMOSTRAS EM DIFERENTES DIAS DE COMPOSTAGEM (0, 2, 8, 15, 22 E 29 DIAS). FAIXA DE $400 \text{ A } 4000 \text{ cm}^{-1}$ | 65 |
| FIGURA 4.4 - ESPECTROS POR TRANSMITÂNCIA DE AMOSTRAS DE LODO E SERRAGEM. FAIXA DE $400 \text{ A } 4000 \text{ cm}^{-1}$ | 65 |
| FIGURA 4.5 – ESPECTROS POR ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (UV-VIS), AMOSTRAS EM SOLUÇÃO DE 0 (A0), 2 (A1), 8 (A2), 15 (A3), 22 (A4), 29 DIAS (A5), LODO E SERRAGEM. | 67 |
| FIGURA 4.6 – ESPECTROS DE ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (UV-VIS) POR REFLETÂNCIA, DE 0 (A0), 2 (A1), 8 (A2), 15 (A3), 22 (A4), 29 DIAS (A5), LODO E SERRAGEM. | 67 |
| FIGURA 4.7 - RAZÕES E_4/E_6 EM SOLUÇÃO (A) E EM REFLECTÂNCIA (B). CONDIÇÃO EXPERIMENTAL. | 69 |
| FIGURA 4.8 - RAZÕES E_2/E_4 EM SOLUÇÃO E EM REFLECTÂNCIA. | 69 |
| FIGURA 4.9 - CURVAS TG E DTA DO AH DO COMPOSTO A0..... | 72 |
| FIGURA 4.10 - CURVAS TG E DTA DO AH DO COMPOSTO A1..... | 72 |
| FIGURA 4.11 - CURVAS TG E DTA DO AH DO COMPOSTO A2..... | 73 |
| FIGURA 4.12 - CURVAS TG E DTA DO AH DO COMPOSTO A3..... | 73 |
| FIGURA 4.13 - CURVAS TG E DTA DO AH DO COMPOSTO A4..... | 74 |
| FIGURA 4.14 - CURVAS TG E DTA DO AH DO COMPOSTO A5..... | 74 |
| FIGURA 4.15 - CURVAS TG E DTA DO AH DE LODO..... | 75 |
| FIGURA 4.16 - CURVAS TG E DTA DO AH DA SERRAGEM. | 75 |
| FIGURA 4.17 - ESPECTRO DE RPE DAS AMOSTRAS DE AH EM 50 G. | 77 |
| FIGURA 4.18 - GRÁFICO DOS TEORES DE RLO PARA AS AMOSTRAS DE AH DE COMPOSTOS EM FUNÇÃO DO TEMPO DE COMPOSTAGEM. | 78 |
| FIGURA 4.19 - ESPECTRO DE EPR EM 5000 G, 77K. A) AMOSTRAS DE AH COMPOSTADAS. B) AMOSTRAS DE AH DE LODO E SERRAGEM..... | 79 |
| FIGURA 4.20 - ESPECTRO DE EPR EM 5000 G, 25°C . ESPECTROS SOBREPOSTOS (A) E SEPARADOS (B). | 80 |
| FIGURA 4.21 - ESPECTRO DE EPR DE AH DE LODO E SERRAGEM EM 5000 G, 25°C | 81 |
| FIGURA 4.22 – A - EVOLUÇÃO DOS VALORES DA ACIDEZ TOTAL, FENÓLICA E CARBOXÍLICA DAS AMOSTRAS DE AH COM O TEMPO DE COMPOSTAGEM. B - DESVIO PADRÃO (DP) DA ACIDEZ TOTAL. C - DP ACIDEZ FENÓLICA. D – DP ACIDEZ CARBOXÍLICA. | 85 |

| | |
|---|----|
| FIGURA 4.23 - CORRELAÇÕES DE NMR ^{13}C DE TEMPO DE CONTATO 5000 (A) E 1000 (B) [74], ACIDEZ CARBOXÍLICA POR TITULAÇÃO (C) E POR ÁREAS DE FTIR ENTRE 1558 E 1830 cm^{-1} (D). | 88 |
| FIGURA 4.24 - OXIDAÇÃO DO CATECOL (1) E DA HIDROQUINONA (2) A ORTO E PARAQUINONA RESPECTIVAMENTE | 90 |
| FIGURA 4.25 - CAPACIDADE DE OXIDAÇÃO (CO) COM ELETRODOS DE EPOXI GRAFITE (A) E PLATINA (B) DAS AMOSTRAS DE AH NOS DIVERSOS TEMPOS DE COMPOSTAGEM. | 91 |
| FIGURA 4.26 - CAPACIDADE DE OXIDAÇÃO COM ELETRODO DE EPOXI GRAFITE (A), ELETRODO DE PLATINA (B) E ACIDEZ FENÓLICA (C) DAS AMOSTRAS DE AH NOS DIVERSOS TEMPOS DE COMPOSTAGEM..... | 92 |
| FIGURA 4.27 – OXIDAÇÃO DE ORTO A METOXILAS PARA FORMAÇÃO DE QUINONAS | 92 |

RESUMO

No Brasil, um sério problema ambiental são os solos e lençóis freáticos contaminados pela serragem e outros resíduos da exploração das indústrias madeireiras. Por outro lado, grandes áreas utilizadas inadequadamente pela agricultura tornam os solos áridos. A adição de resíduos orgânicos e desperdícios originados de várias atividades humanas no solo vem a ser um procedimento de reforço na recuperação do solo e uma alternativa promissora à administração do desperdício de sólidos. O objetivo desse trabalho foi o de avaliar a maturidade alcançada pelos compostos de um volume 1:1 de mistura de serragem de *pinus taeda* – lodo de fábrica de papel em um reator de 13 toneladas de capacidade de composto, em sistema de aeração permanente e amostragem em tempos diferentes de compostagem. O AH extraído de cada amostra foi caracterizado por UV-VIS, análise elementar, capacidade de oxidação e determinação de grupos ácidos (COOH e ϕ OH). O espectro eletrônico indicou um aumento de ligações conjugadas nas moléculas de AH durante o processo de compostagem. Depois de um aumento inicial no processo de compostagem, a capacidade de oxidação diminui e começa a aumentar novamente nas amostras entre 8 e 15 dias. O mesmo aconteceu com os grupos ácidos COOH e ϕ OH. Considerando os espectros de EPR das amostras de AH utilizando o íon Fe(III) como sonda em condições de alto spins, a linha larga ($g \sim 2$) do Fe(III) em domínios concentrados diminui e as linhas estreitas ($g = 4,3$) de Fe(III) em domínios diluídos aumenta com o tempo de compostagem. Isto sugere íons metálicos ligados a compostos orgânicos que são formados sobre toda a molécula da matéria orgânica com o decorrer do tempo de compostagem. Esta é uma modificação interessante da matéria orgânica durante o processo de compostagem. A correlação entre a capacidade de oxidação (CO), o teor de ϕ -OH e o teor de radical livre orgânico) RLO de semiquinonas (provavelmente derivadas de orto-metoxi-fenoxi dos grupos guaiacilas da estrutura da lignina) nas amostras, durante a compostagem, sugere a presença de orto-difenóis no material compostado, excelentes para a estruturação do solo, através da quelação de ácidos duros como os íons, Al^{3+} e Fe^{3+} . O processo Kneer, tem sido eficiente para a transformação de resíduos ligno-celulósicos, em curto espaço de tempo (29 dias), em material fertilizante orgânico com perspectivas de aplicação na agricultura.

ABSTRACT

In Brazil there are serious environmental problems of soil and groundwater contamination caused by sawdust and other residues from the wood exploration industries. On the other hand, large areas of inadequately used agricultural soils are becoming arid. The addition of organic residues and wastes originated from various human activities to soils is a remedial procedure for soil recuperation and a promising alternative to solid waste management. The aim of the present work was to evaluate the maturity reached by composts from a 1:1 in volume of *Pinus taeda* sawdust – paper mill sludge mixture in a 13 ton capacity composting device under permanent aeration systems and sampled at different composting time. HA extracted from the several compost samples were characterized by UV-VIS, elemental analysis, oxidation capacity and acidic groups (COOH and ϕ OH) determination. Electronic spectra results indicate an increase of the bonding conjugation on the HA molecules during the composting process. After an increase at the initial stage of the composting, the oxidation capacity decreases and started to increase again between the 8 and 15 days samples. The same happened with the COOH and ϕ OH acidic contents. Considering the EPR spectra of the HA sample and using Fe(III) ion as a probe in high spin conditions, the broad line at $g \sim 2$, of Fe(III) in concentrated domains decrease and the narrow lines around the $g = 4.3$ positions, of Fe(III) in diluted domains, increase with the composting time. This suggests that metal ions organic ligand groups are formed over the entire organic matter molecule as the composting time advances. This is an interesting modification of the organic matter during the composting process. The correlation between oxidation capacity (OC), ϕ -OH content and organic free radical (OFR) from semiquinone content (probable derivated from ortho-methoxy-phenoxy of guaiacyl groups of lignin structure) at the samples, during the composting process, suggests the presence of ortho-dyphenol in the compostade material. Those materials are excellent to the soil structure, through chelation of hard acids like Al^{3+} and Fe^{3+} ions. The Kneer process, has been an efficient process which transform ligno-cellulotic wastes, in short time (29 days), in to organic fertilizer material with good perspectives of agricultural application.

1. INTRODUÇÃO

A palavra química veio da palavra árabe alquimia, a qual teria tido sua origem no nome do Egito antigo, Kemit, que significava preto, alusão à cor escura dos solos férteis das margens do Rio Nilo [01]. O alto teor de húmus apresentado no solo do Vale do Rio Nilo era resultante do transporte de matéria orgânica de florestas da África, trazidas pelas enchentes do Rio. Assim, a própria ciência química teria surgido de uma das especialidades da química ambiental, o estudo da matéria orgânica do solo.

A matéria orgânica do solo (MOS), ou húmus, é fator chave nas modernas práticas de manejo sustentado da terra por causa do seu papel vital na manutenção da qualidade do solo. A conservação e o aumento do húmus no solo exerce efeitos benéficos no suprimento dos nutrientes para as plantas, estrutura e estabilidade física do solo, e capacidade de retenção de água [02]. Entretanto, tal influência positiva da MOS ainda é muito pouco compreendida no seu todo. Isto depende do conhecimento de como os seus constituintes mais lábeis são decompostos nos solos e de como se dá o acúmulo ou armazenamento dos produtos desta degradação e de novas reações químicas, que são as substâncias húmicas (SH) [03].

Desse modo, a MOS ou húmus designa um conjunto altamente heterogêneo que inclui numerosos compostos de carbono, variando de açúcares e outros constituintes biológicos, ácidos orgânicos de baixa massa molar, como os ácidos acético e oxálico, quase todos facilmente mineralizáveis, até as SH, que constituem o conjunto complexo de produtos recalcitrantes resultantes de transformações microbianas e químicas. A natureza química e a reatividade destes componentes do húmus ditam a influência da MOS nas propriedades físicas, químicas e bioquímicas do solo. Quantitativamente as SH também são importantes. Em solos minerais podem constituir mais de 80% da MOS. Os ácidos húmicos (AH) são a fração das SH que precipitam em pH 1-2 a partir de soluções aquosas básicas. Recentemente uma discussão emergiu na comunidade científica sobre o tipo real de estrutura molecular dos AH. A dúvida é se constituídos de estruturas

macromoleculares como sempre se afirmou, ou se de estruturas supramoleculares. As estruturas supramoleculares resultariam da associação de blocos moleculares relativamente pequenos através de ligações de hidrogênio, associações de orbitais $\pi - \pi$ ou usando íons metálicos como o Fe(III), o Al(III) ou o Cu(II) como mordentes entre os pequenos blocos moleculares[02]. Como muitas dessas interações são relativamente fracas, seriam desfeitas com a mera utilização de solventes anfifílicos como soluções aquosas de ácido acético. Isto explicaria a função de hormônio de crescimento de plantas exercida pelos AH e a excreção de ácidos orgânicos de pequenos pesos moleculares, como o ácido acético, feita por raízes de plantas. Como os pequenos blocos moleculares são apenas similares e o grau de associação para formar estruturas supramoleculares é variado, em ciências húmicas composição refere-se a funcionalidade e às moléculas componentes [04]. Normalmente, os cientistas de SH definem as estruturas químicas dos AH como macromoléculas complexas constituídas de funções fenólicas e outras estruturas aromáticas ligadas a peptideos e outros compostos contendo nitrogênio, carboidratos em pequenas quantidades, e diferentes estruturas alifáticas [04]. O modelo da conformação das associações húmicas através de forças de Van der Waals, visto acima, introduzido por Piccolo et al.[05], foi baseado em resultados experimentais, obtidos por cromatografia de exclusão de baixa pressão. No nosso laboratório usou-se dado de espectroscopia de ressonância magnética eletrônica, fotoacústica e infravermelho, cálculos de combinação linear de orbitais atômicos - orbitais moleculares - e de campo ligante (CLOA-OM-CL) para estudar a ligação de blocos de SH através da complexação com metais. Determinou-se o caráter da ligação e o tipo de sítio da matéria orgânica que se ligava a íons vanadilo de AH naturais [06] e sintéticos [07] para formar grandes blocos moleculares. Em ambos os casos constataram-se que as estruturas supramoleculares complexas do tipo, VO^{2+} -AH, formavam-se através da união de grupos salicilatos das estruturas dos blocos moleculares menores e os íons VO^{2+} como mordente.

1.1. OS RESÍDUOS DA INDÚSTRIA MADEIREIRA.

A serragem produzida nas serrarias da Região Sul do Brasil atinge cerca de 14% do volume das toras processadas [08]. Embora parte deste volume seja utilizado como combustível ou como componente da indústria de chapas de madeira, existe um grande excedente não utilizado, principalmente nas pequenas serrarias, onde o rendimento no processamento é geralmente mais baixo. Normalmente parte desta serragem é queimada a céu aberto e parte é removida para aterros inadequados, acarretando o desprendimento de chorumes, de alta carga orgânica tóxica, e freqüentemente com altos teores de compostos fenólicos, provocando danos ao ambiente, principalmente em córregos, rios e mananciais de uso municipal (FIGURA 1.1).

Uma das alternativas de aproveitamento da serragem é a do seu uso como fertilizante orgânico, uma vez que seus nutrientes podem ser reciclados através do sistema solo-planta [09, 10]. A aplicação direta de materiais lignocelulósicos no solo, pode apresentar porém, algumas desvantagens tais como fitotoxicidade, imobilização de nutriente e alta concentração de sais. O uso da serragem como condicionador de solos, por exemplo, é limitado pela lentidão com que esse material é degradado em condições naturais. O baixo teor de N nas estruturas químicas da serragem, e a conseqüente relação C/N muito alta e desfavorável em termos microbiológicos, levam a necessidade de se adicionar outros materiais à serragem para complementar as necessidades para a sua biodegradação [11]. O lodo dos rejeitos de fábricas de papel e celulose, portanto da própria indústria madeireira, seria um material adequado para suprir as necessidades de nitrogênio nos processos biológicos de transformação da serragem. Esses lodos, conhecidos como lodos biológicos, são postos em lagoas de transformação e decantação, juntamente com fertilizantes contendo compostos de nitrogênio e fósforo, antes de serem descartados para os cursos d'água.

O processo de compostagem é geralmente considerado como o mais eficiente biotratamento de resíduos orgânicos produzindo, sob condições controladas, um produto higiênico e agronomicamente útil a custos aceitáveis, o composto.

FIGURA 1.1– PILHA DE SERRAGEM EM ATERRO INADEQUADO, NA SEDE DO MUNICÍPIO DE RESERVA, PR, DE ONDE FOI RETIRADO O MATERIAL PARA O ESTUDO NESTA DISSERTAÇÃO.



1.2. A COMPOSTAGEM

A compostagem é definida como um processo biológico aeróbio de tratamento e estabilização de resíduos orgânicos para a produção do composto. A compostagem elimina fatores adversos ao meio ambiente, causados pela degradação não controlada da biomassa e aumenta o valor nutricional do composto resultante em relação ao material de partida [12]. Conforme dito acima, uma das alternativas para acelerar a compostagem seria a adição de uma fonte de nitrogênio para aumentar sua velocidade de decomposição.

Durante a compostagem, a matéria orgânica é decomposta através principalmente da ação de microrganismos e enzimas, resultando na fragmentação gradual e oxidação dos detritos [13].

A decomposição é influenciada também, pelas propriedades físicas, conteúdo de nutrientes e composição do material. A presença de polifenóis e estruturas de *orto* hidroximetoxilas no material vegetal pode influenciar a decomposição. Estes compostos constituem de 5 a 15% da biomassa da planta e são lixiviados como taninos, que causam a precipitação de proteínas. Conforme dito acima, um dos fatores que mais influenciam na velocidade da compostagem dos resíduos de madeiras é o teor inicial de lignina e celulose (FIGURA 1.4) e sua relação com o teor de nitrogênio (N). Na preparação das amostras para o presente trabalho este equilíbrio foi propiciado pela adição de lodo de fábrica de celulose ao reator de compostagem da serragem do tipo *Kneer*, que utiliza oxigenação forçada do material em compostagem [14].

1.3. A NATUREZA DOS COMPOSTOS

Podem ser compostados todos os materiais de origem biológica, em várias proporções, compostos orgânicos solúveis, proteínas, lipídios (graxas e gorduras), polissacarídeos de estocagem e estruturais (amido, celulose, hemicelulose, quitina, glicogênio, etc) e, no caso de plantas, compostos fenilpropanóides e seus polímeros como lignina. Dejetos de animais e urina, são também importantes fontes de nitrogênio nas misturas para compostagem, mas possuem problemas devido ao alto conteúdo de umidade e falta de palhosos. Outros resíduos orgânicos como cadáveres de animais, sangue, resíduos de processamento de alimentos do mar, e abatedouros requerem cuidados e práticas especiais [15, 16].

Resíduos de materiais vegetais como de suco de frutas, óleos, fibras e polpas, resíduos de café e chá, de indústrias farmacêuticas e bebidas, também podem ser compostados. Assim como resíduos urbanos e lixo orgânico e de jardim.

Resíduos de indústrias de madeiras tendem a ter baixo teor de nitrogênio e fósforo, podendo ser compostados em combinação com outros materiais ou fertilizantes com nitrogênio e fósforo.

Ramirez et al., 1997 [17], testaram lignina modificada como FLLN no cultivo de sorgo. Esta lignina modificada foi fonte satisfatória de nitrogênio, mostrando menor quantidade de nitrato na água percolada do que quando o solo era fertilizado com sulfato de amônio (fertilizante inorgânico convencional).

Segundo Ryckeboer et al., 2003 [18] no processo de compostagem, a ação de bactérias, fungos e actinomicetos são fundamentais para a formação do composto.

Em processos de compostagem de rejeitos da indústria de azeite de oliva, foram usados nitrogênio na forma de nitrato de amônio, uréia e outros, para baixar a razão C/N e melhorar a atividade microbiológica. García-Gómez et al. [19] observaram que, na compostagem de resíduos de azeite de oliva, com uréia e sem uréia, a degradação de lignina e celulose durante a compostagem foi de 60% para o composto sem uréia e de 39% para o composto com uréia, mas com produto com relação C/N menor. A menor degradação deveu-se a liberação de amônia durante a hidrólise da uréia, o que acabou inibindo a atividade de fungos responsáveis pela degradação de compostos lignocelulósicos. Paredes et al. [20,21] estudaram a compostagem de lodo de resíduos da indústria de azeite de oliva com resíduos de algodão (RA) e palha de milho (RPM). Observaram que o nitrogênio era volatilizado na forma de NH_3 . A compostagem com RA apresentava grande concentração de N como NH_4^+ e no final do processo de compostagem a porcentagem de nitrogênio total foi bem menor do que no composto com adição de RPM. A baixa fixação biológica de nitrogênio, na compostagem com RA está relacionada com a concentração de N-NH_4^+ , que inibe o processo biológico. Senesi e colaboradores (comunicação por e-mail 2003) diminuíram bem a relação C/N na compostagem de rejeitos de indústria de azeite de oliva usando como substrato adicional cama de frango.

1.4. LIGNINA

Apesar de todos os estudos realizados até hoje sobre lignina (FIGURA 1.4), muitos pontos, relativos principalmente à sua estrutura, permanecem em dúvida. Isto decorre da grande diversidade das estruturas das ligninas quando se passa de uma espécie vegetal para outra ou, até mesmo, dentro da mesma espécie, quando são analisadas partes diferentes do vegetal.

Lignina é um polímero derivado de unidades fenilpropanóides denominadas C_6C_3 ou, simplesmente, unidades C_9 , repetidas de forma irregular, que têm sua origem na polimerização desidrogenativa do álcool coniferílico. As ligninas são formadas a partir de três precursores básicos, que são os álcoois *p*-cumarílico, coniferílico e sinapílico (FIGURA 1.2). Algumas ligninas consistem de polímeros fenilpropanóides da parede celular, altamente condensados e muito resistentes à degradação. Eles são compostos de unidades *p*-hidroxifenila (H), guaiacila (G) e siringila (S) (FIGURA 1.3), em proporções diferentes, de acordo com sua origem. O composto (1) não possui metoxila, o (2) e o (3) possuem, respectivamente, 1 e 2 grupos por mol.

SALIBA *et al* (2001) [22] observaram que a quantidade relativa da fração molar de aldeídos produzidos pela reação de oxidação com nitrobenzeno é um indicador da abundância relativa das unidades C_9 (H, G e S). Assim, numa classificação inicial de ligninas segundo a presença dessas unidades, tem-se que: ligninas de madeiras duras, ou angiospermas, são formadas principalmente de unidades G e S; ligninas de madeiras moles, ou gimnospermas, são formadas fundamentalmente de unidades G; ligninas de gramíneas compreendem G-S-H. Porém, existem ligninas de certas espécies de gimnospermas e de gramíneas que apresentam abundância de G e S.

O grupo metoxílico é considerado um grupo funcional característico de ligninas e seus derivados, sendo de grande importância a determinação do seu conteúdo na análise da macromolécula. [22]

FIGURA 1.2 - PRECURSORES BÁSICOS NA FORMAÇÃO DA MOLÉCULA DE LIGNINA. ALCOOIS SINAPÍLICO, CONIFERÍLICO, *p*-CUMARÍLICO.

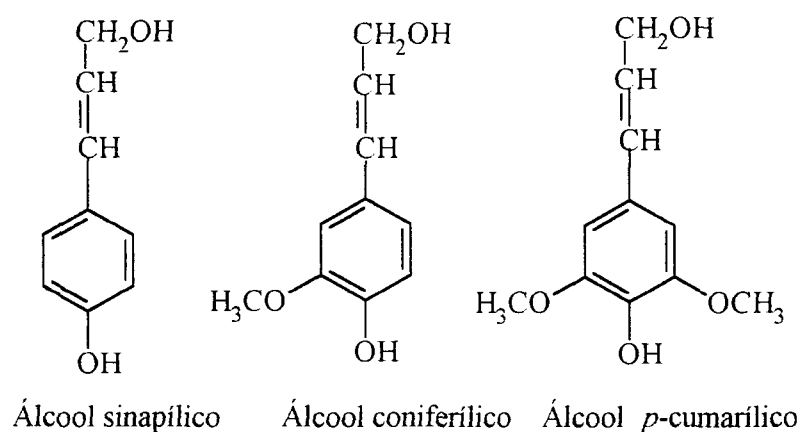


FIGURA 1.3 - PRINCIPAIS UNIDADES AROMÁTICAS PRESENTES NA MOLÉCULA DE LIGNINA.

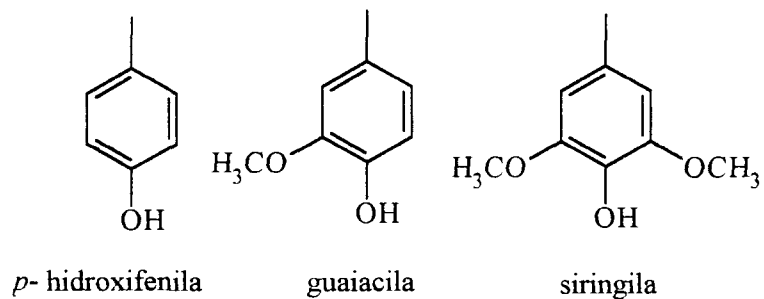
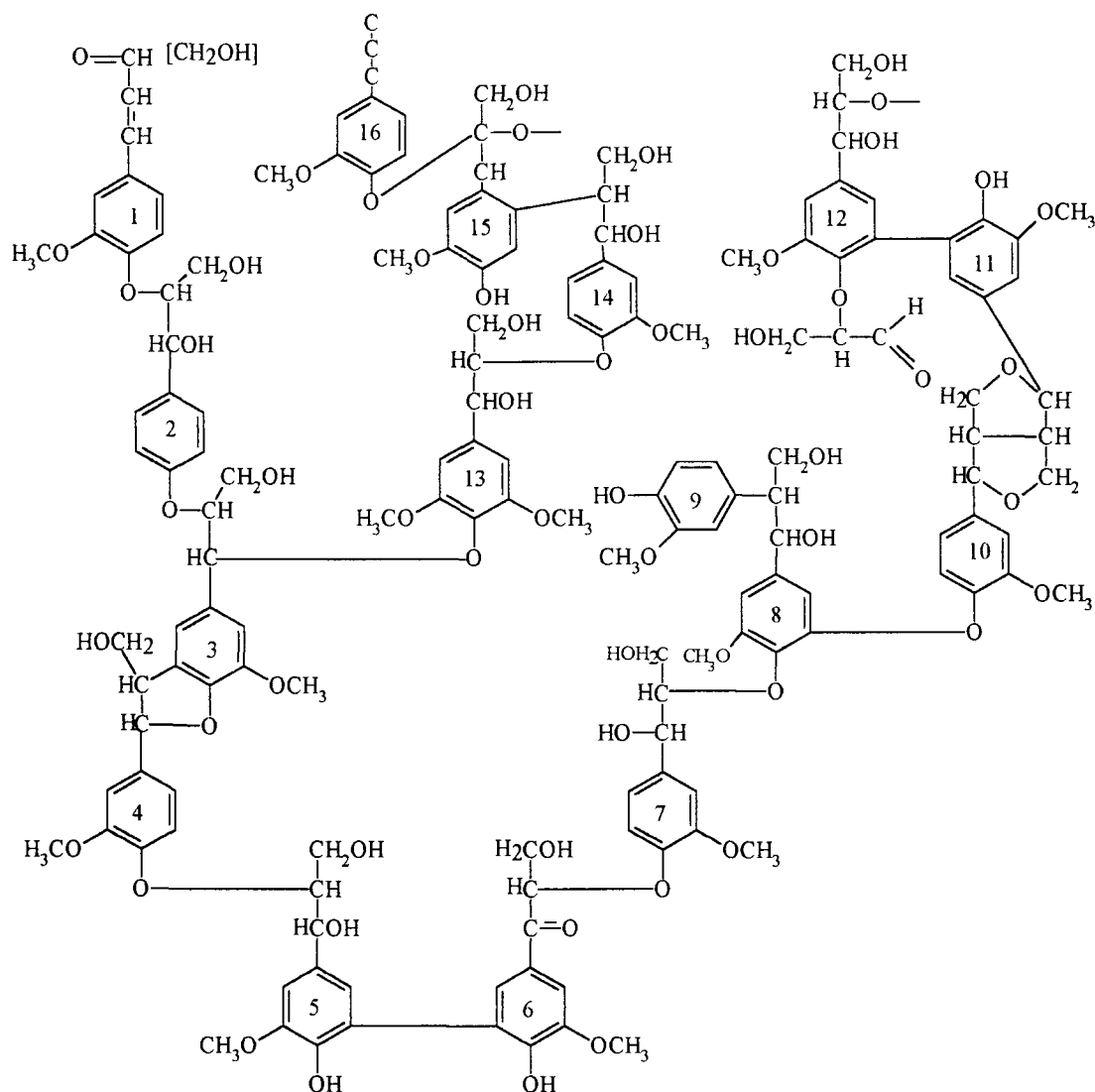


FIGURA 1.4 - MODELO PROPOSTO PARA A ESTRUTURA DA LIGNINA DE CONÍFERAS [23].



1.5. PROCESSO DE HUMIFICAÇÃO

A decomposição de biomassa vegetal no ambiente pode levar ao consumo exagerado de O_2 , com a diminuição das propriedades oxidantes e conseqüente redução de metais de transição, sendo típicas as presenças de Mn(II) e Fe(II) , em vez de MnO_2 e Fe(III) , respectivamente. Há também a formação de ácidos orgânicos de baixas massas molares, como ácido acético e oxálico e a polimerização de substâncias fenólicas e

nitrogenadas, resultando assim na formação das SH. Estas, dizia-se, serem compostos macromoleculares com massas variando de 1000 até cerca de 100.000 g mol⁻¹. Outras substâncias de mais difícil decomposição, como por exemplo estruturas de polifenóis, melaninas produzidas por fungos e actinomicetos e ligninas, resultam também na formação de SH. Mais recentemente, conforme citado acima, passou-se a admitir que as SH são constituídas de estruturas supramoleculares formadas por pequenos blocos moleculares ligados uns aos outros por forças de Van der Waals (complexos π - π , interações de dipolos induzidos, ou dipolos permanentes, ou dipolos induzidos-dipolos permanentes), ponte de hidrogênio e por coordenação com íons metálicos do ambiente como Al(III), Fe(III), VO(II) ou Cu(II) [24] (FIGURA 1.6 A e B). As SH diferem das substâncias não húmicas do húmus como biopolímeros naturais, açúcares e proteínas, na estrutura e por sua longa persistência no solo (recalcitrância). Absorvem luz visível em uma ampla faixa de comprimento de onda (cor marrom-clara a escura), o que é possibilitado pela presença de cromóforos. As SH são amorfas, parcialmente aromáticas e quimicamente complexas [25-27]. A FIGURA 1.5 mostra a estrutura proposta para um pequeno bloco molecular de um ácido húmico sintético obtido pela oxidação da L-dopa.

FIGURA 1.5 - SÍNTESE DE AHS [28].

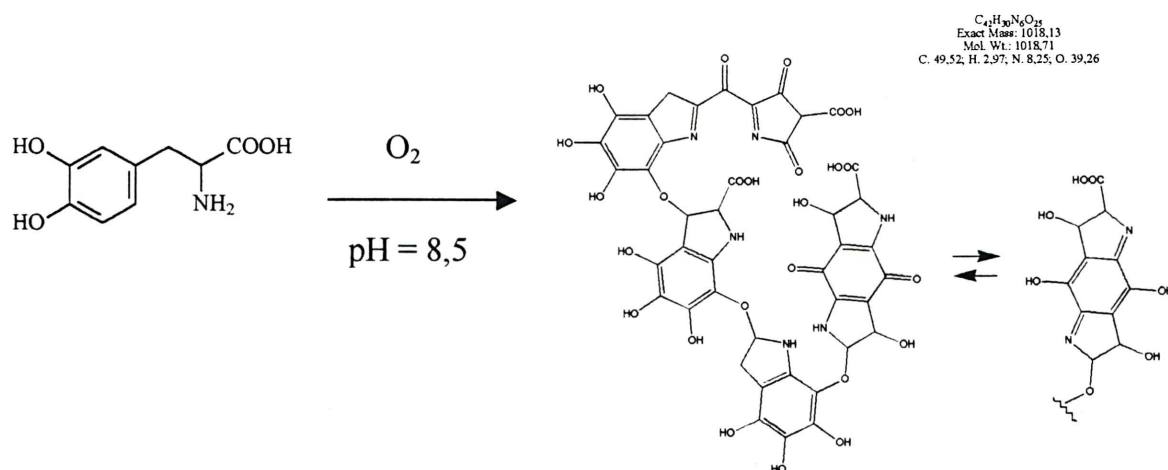
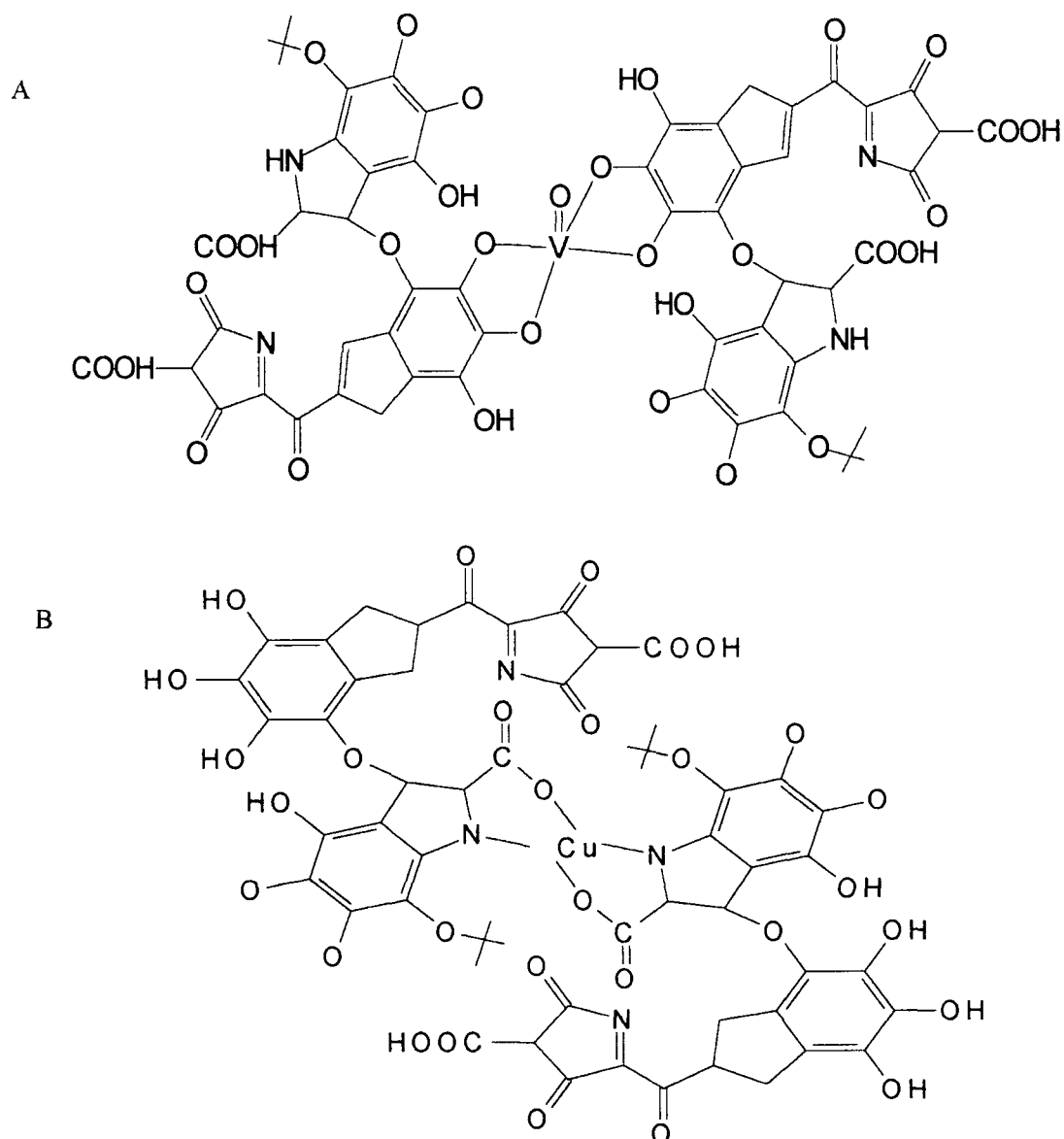


FIGURA 1. 6 - ESTRUTURAS DE SEU COMPLEXOS METÁLICOS COM OS ÍONS VO^{2+} (A) E Cu^{2+} (B).

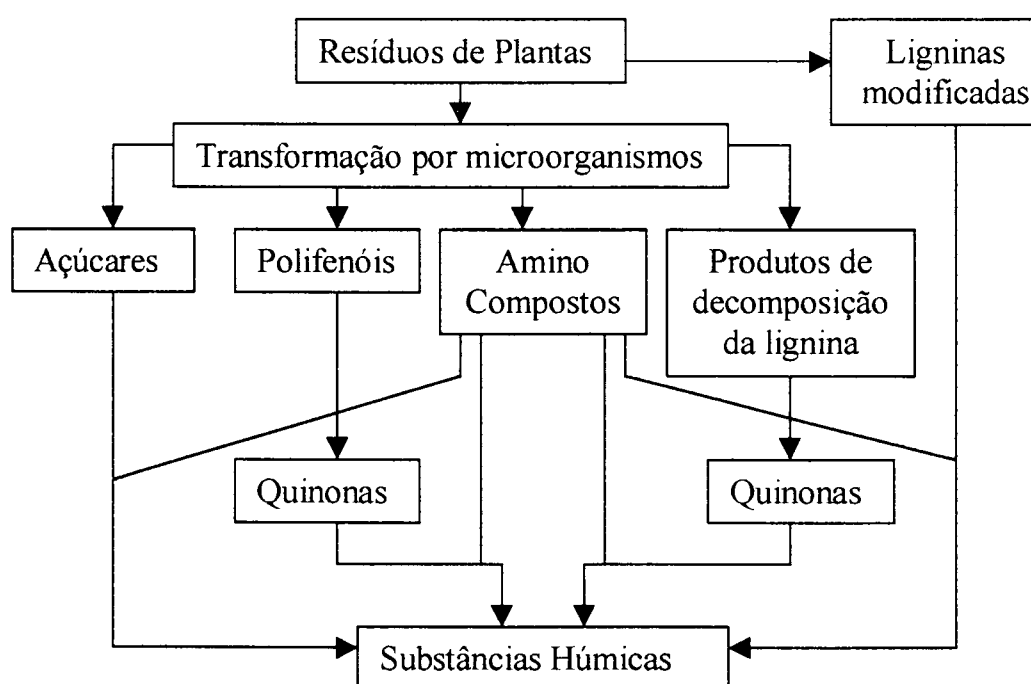


Note-se que o oxidação VO(II) , um ácido de Lewis mais duro, uniu os blocos moleculares pelos fenolatos, que são bases mais duras, enquanto que o íon metálico Cu(II) , ácido mais mole, utilizou dois nitrogênios amínicos, bases mais moles, e dois oxigênios de grupos carboxilatos para ligar os pequenos blocos moleculares entre si.

Há quatro caminhos distintos para síntese de substâncias húmicas [29], que podem ocorrer simultaneamente: amino compostos de síntese microbiana reagem com

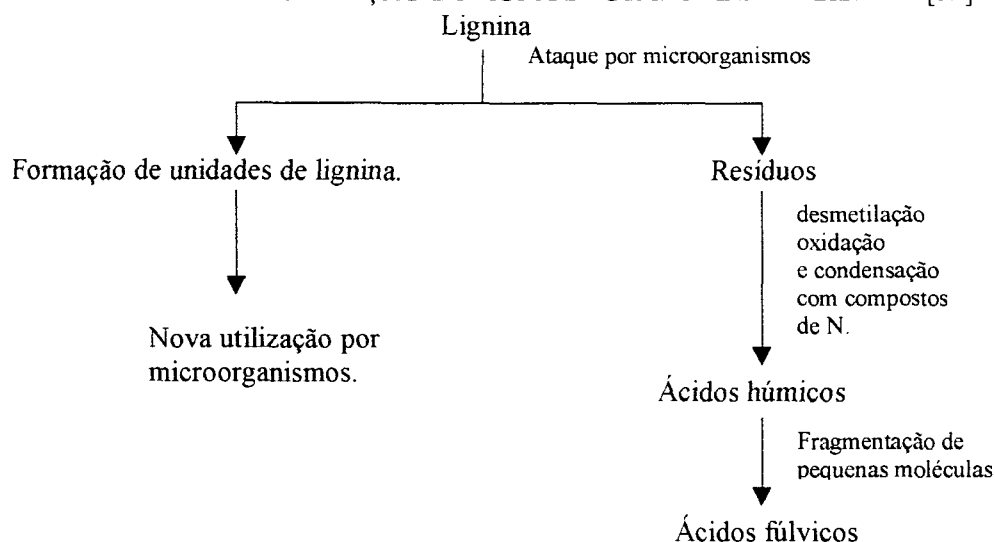
ligninas modificadas [30]; polifenóis oxidados à quinonas reagem com amino compostos [30]; reação de açúcares redutores com amino compostos para síntese de macromoléculas complexas que absorvem luz visível em ampla faixa de comprimento de onda (escuras) [30]; polimerização de melaninas produzidas por fungos e actinomicetos do solo a partir de soluções nutrientes com estruturas orgânicas simples e, também, por fixação de N_2 do ar [31].

FIGURA 1.7 MECANISMOS DE FORMAÇÃO DE SUBSTÂNCIAS HÚMICAS DO SOLO STEVENSON [30]



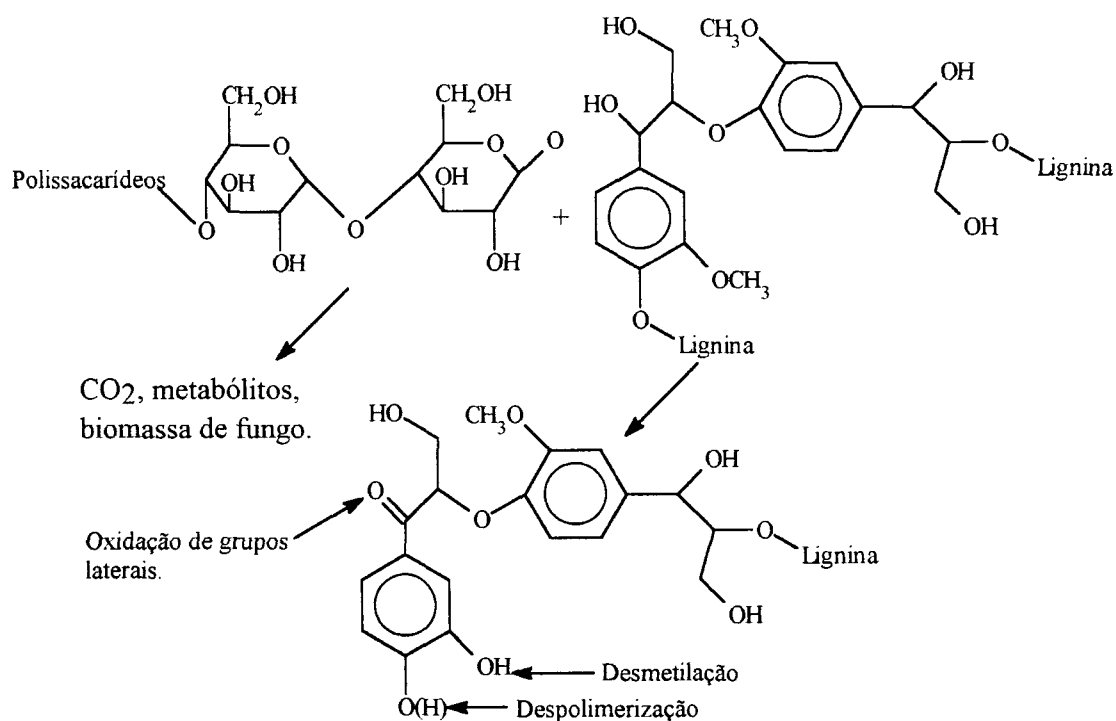
Outras teorias sugerem a formação de húmus por lignina, em 1932 Waksman [32] sugere que a lignina atacada por microorganismos passa por desmetilações, oxidações e condensações com compostos de nitrogênio até a formação dos ácidos húmicos, segundo a figura 1.8.

FIGURA 1.8 TEORIA DE FORMAÇÃO DO HÚMUS POR LIGNINA WAKSMAN [32]



Em trabalhos mais recentes Filley (2002)[33] estudando a atividade de fungos *basidiomicetos* de “podridão parda” de florestas de coníferas (*Pinus Taeda*), verificou que durante a degradação de lignina e celulose, simultaneamente, os grupos metoxílicos de ligninas são removidos, gerando grupos aromáticos ricos em hidroxilas, produzidos abundantemente em posição *orto*-hidroxi. O mecanismo de “podridão parda” envolve a ação da química de Fenton ($\text{Fe}^{+2} + \text{H}_2\text{O}_2$) para a produção de anions e radicais hidroxilas. Os compostos fenólicos produzidos pela ação do fungo são queladores de íons férricos e fonte de elétrons na redução de ferro. A figura 1.9 mostra a desmetilação e a despolimerização do complexo de lignocelulose, formando difenóis, segundo aqueles autores, o que poderá estar ocorrendo no processo de compostagem aqui estudado. Em trabalhos mais recentes.

FIGURA 1. 9 DESMETILAÇÃO E A DESPOLIMERIZAÇÃO DO COMPLEXO DE LIGNOCELULOSE(FILLEY 2002). [33]



A aromatização das estruturas das SH é consequência de atividade microbiana [34] e, também, das estruturas químicas do material de partida.

O húmus, portanto, é derivado da decomposição e reorganização de biomassa vegetal. A síntese e degradação das SH são processos dinâmicos, de equilíbrio influenciado por mudanças ambientais tais como, variações de umidade e aeração. Compreender a química do processo de compostagem pode contribuir para definir parâmetros químicos que expressem a qualidade agro-ambiental do composto obtido.

1.6. ÁCIDOS HÚMICOS

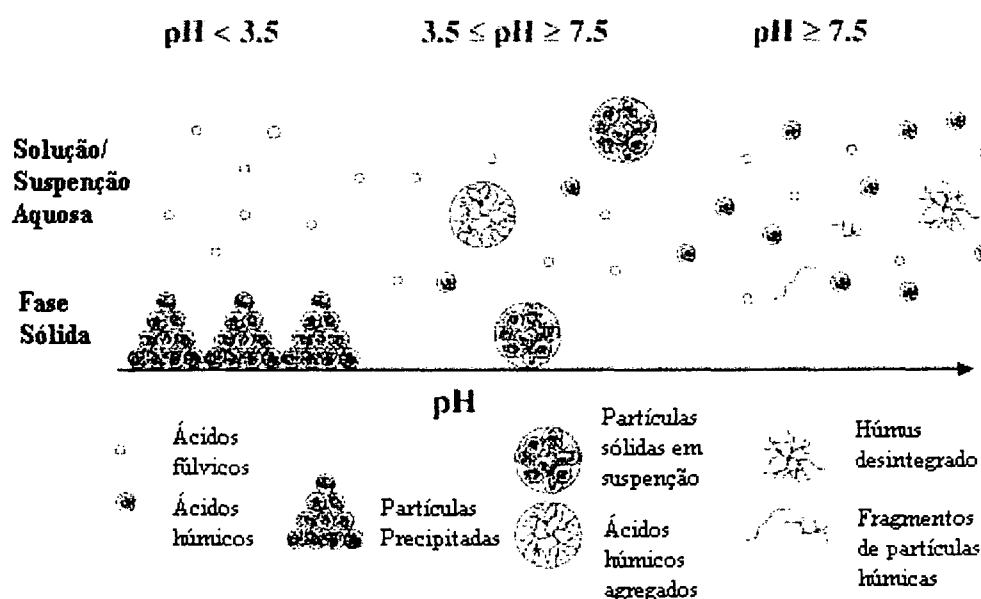
A solubilidade em água é considerada como o mais adequado método de fracionamento das SH (FIGURA 1.10). De acordo com a solubilidade em água, as SH são

convencionalmente divididas em ácidos fúlvicos (AF), ácidos húmicos (AH) e huminas (HU) [35]. A fração AF é constituída de substâncias solúveis em solução aquosa, em toda faixa de pH. Apresentam estruturas aromáticas, pouco condensadas e são ricos em grupos oxigenados, particularmente COOH e ϕ -OH [36]. Os AH são solúveis em solução alcalina, pertencem à classe dos produtos naturais mais abundantes na biosfera e são os precursores dos combustíveis fósseis. Ácidos húmicos com estruturas mais aromáticas chegariam a carvões e os de estruturas mais alifáticas dariam xistos e petróleos. Têm papel importante na agricultura e no ambiente [30]. As moléculas de AH, como das SH em geral, podem diferir umas das outras, dependendo da biomassa de origem, tipo de estruturas inorgânicas presentes e condições climáticas do ambiente durante sua formação. Entretanto, as de um mesmo ambiente guardam similaridades entre si. Todas apresentam propriedades semelhantes, as quais estão relacionadas aos seus grupos funcionais, primariamente grupos COOH e ϕ -OH fenólicos, capacidade de oxidação e disposição para a auto associação - dissociação. Quanto aos grupos funcionais, os AH apresentam os menores teores relativos quando comparados com os AF [37-39].

Propriedades diferentes de solos, como capacidade de nutrição de plantas, estado de agregação e outras, podem variar em muito, dependendo do tipo de biomassa, climas, minerais disponíveis e microrganismos do ambiente durante a formação dos seus AH.

Dentre suas importantes funções no ambiente está a de atuarem como ligantes para complexação de íons metálicos, tóxicos, ou micronutrientes de plantas, [06]. A produção artificial de substâncias húmicas, por oxidação de carvões [40, 41] ou por vermicompostagem de restos orgânicos de diversas origens, como lodo de esgoto, resíduos da atividade agrícola, resíduos da indústria de alimentos ou esterco de animais, tem recebido atenção crescente, também como meio de prevenção da poluição ambiental [42-44]. A humina é a fração das SH insolúvel em qualquer pH, devido às ligações com minerais do ambiente [38].

FIGURA 1.10 - PROPRIEDADES DOS ÁCIDOS HÚMICOS EM MEIO AQUOSO.



1.7. ACIDEZ EM SUBSTÂNCIAS HÚMICAS

Grupos carboxílicos e fenólicos são funções importantes presentes em SH e provavelmente determinam muitas propriedades das suas atividades frente a íons metálicos e minerais de solos, sedimentos, e águas naturais. A dissociação dos grupos funcionais ácidos origina cargas negativas nas SH que refletem na sua capacidade de troca catiônica (CTC) [45]. O processo de humificação produz esses grupos funcionais aumentando o grau de oxidação da matéria orgânica e elevando sua CTC. Por esse motivo, este parâmetro tem sido usado para avaliar a maturidade do composto orgânico, produto da compostagem. [09, 10]

Diversas técnicas vêm sendo utilizadas na determinação quantitativa da acidez de SH, tais como: a espectrofotometria de IV, espectroscopia de EPR, a espectroscopia de RMN de ^{13}C em solução e no estado sólido e titulações condutimétricas, potenciométricas e termogravimétricas. [46, 47]

1.8. ESTUDOS ESPECTROSCÓPICOS

1.8.1. Espectroscopia de Ressonância Paramagnética Eletrônica

O princípio da RPE ou EPR (Electron Paramagnetic Resonance) é o da absorção de radiação, na frequência de microondas, por moléculas, íons ou átomos possuindo elétrons com spins desemparelhados e outros centros paramagnéticos submetidos a campos magnéticos [48, 49]. A técnica de EPR baseia-se na existência de um momento magnético líquido de spin associado ao elétron [50]. Substâncias diamagnéticas, ou seja, aquelas que não possuem elétrons desemparelhados, não podem ser detectadas por EPR, e portanto não interferem nos experimentos envolvendo substâncias paramagnéticas.

Pela espectroscopia de EPR pode-se analisar, não destrutivamente, amostras sólidas, líquidas, gasosas e em solução. Em geral pequenas quantidades de amostras, na faixa de 5 a 100 mg, são suficientes. Os experimentos são realizados em banda-X (frequência da ordem de 9,5 GHz) e utilizam tubos de quartzo de poucos milímetros de diâmetro que são preenchidos com poucos milímetros de altura de amostra. É uma técnica extremamente sensível, que sob condições favoráveis, leva o limite de detecção para centros paramagnéticos ao intervalo de 10^{11} a 10^{12} spins.g⁻¹, o que equivale à parte por bilhão. A resolução porém é perdida quando os centros paramagnéticos estão próximos o suficiente para que ocorra significativa interação dipolar magnética entre eles. Logo esta técnica aplica-se, primariamente, à caracterização de espécies magneticamente diluídas [51]. A diluição de amostras sólidas não é obtida pela simples mistura com um pó “silencioso” (diamagnético) em EPR. Há a necessidade da diluição dos centros paramagnéticos ao nível molecular. No caso de soluções, solventes com alta constante dielétrica (p. ex. água) não são recomendados, pois ocorrem perdas de potência das microondas aplicadas pela interação do dipolo elétrico do solvente com o dipolo elétrico das microondas, como ocorre nos fornos de microondas usados para cozinhar alimentos

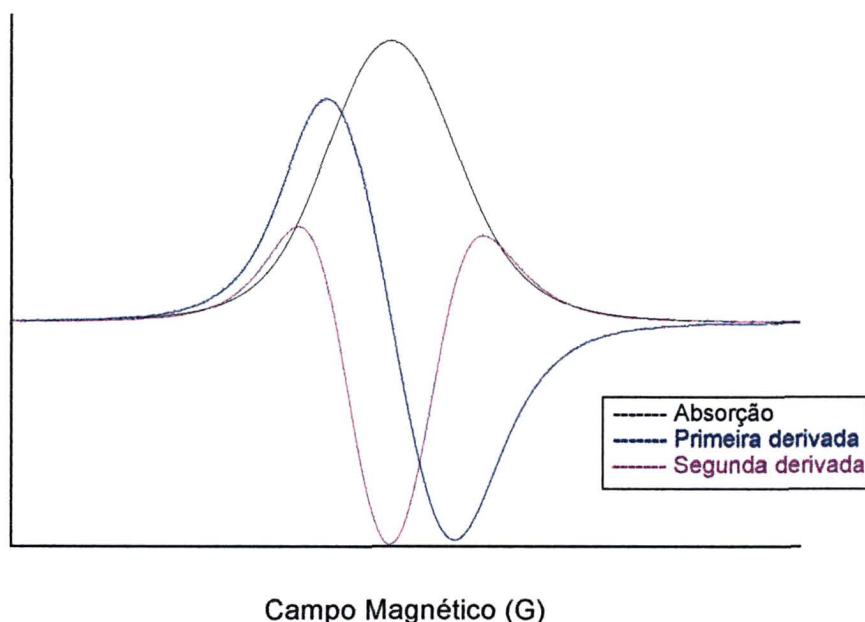
[50]. Assim, a espectroscopia de EPR, a exemplo do que ocorre com a ressonância magnética nuclear, é uma espectroscopia majoritariamente de dipolo magnético.

As frequências mais comuns usadas nos espectrômetros de EPR são as de 9,5 GHz, que é conhecida como banda-X de frequência, e de 35 GHz (banda-Q). Há, no entanto, experimentos executados em outras frequências de microondas tais como de 1 a 2 GHz (banda-L), 3 a 4 GHz (banda-S), 24 GHz (banda-K), 50 GHz (banda-V) e 95 GHz (banda-W).

As espécies paramagnéticas mais comumente observadas incluem radicais livres orgânicos, complexos metálicos paramagnéticos, e estados tripletos excitados de moléculas diamagnéticas [52].

Geralmente os espectros de EPR são adquiridos na forma da primeira derivada do espectro de absorção. A resolução pode ser melhorada pela aquisição do espectro em segunda derivada, entretanto a relação sinal-ruído em espectroscopia diminui geometricamente com sucessivas derivações. A Fig. 1.8 apresenta os espectros de absorção, primeira derivada e segunda derivada, para uma espécie paramagnética com $S = \frac{1}{2}$.

FIGURA 1. 11 – COMPARAÇÃO* ENTRE A CURVA DE ABSORÇÃO, PRIMEIRA DERIVADA E SEGUNDA DERIVADA DE UM EXPERIMENTO DE RPE PARA UMA AMOSTRA CUJO $S = \frac{1}{2}$.



* As intensidades das curvas foram alteradas pois, caso contrário, as curvas de primeira e principalmente de segunda derivada seriam insignificantes comparadas à curva de absorção.

A simples aquisição de um espectro de EPR não fornece muitas informações estruturais e químicas da amostra em estudo. Para obter tais informações, uma vez que o espectro foi adquirido, é necessário representá-lo matematicamente e encontrar valores para parâmetros que possam ser relacionados aos detalhes químicos e estruturais da amostra, tais como natureza dos radicais livres, espécies metálicas e estado de oxidação, simetria do sítio paramagnético e ligações químicas envolvidas, assim como outras informações [53].

O operador quântico “Hamiltoniano de spin” é uma representação matemática conveniente do espectro de EPR. Se for possível ajustar um Hamiltoniano de spin para um espectro experimental, pode-se utilizar os parâmetros obtidos para se fazer inferências a respeito das propriedades químicas e estruturais da amostra em estudo [53]. O Hamiltoniano é uma descrição fenomenológica pela qual o espectro de EPR pode ser

descrito em termos de um pequeno número de parâmetros. Uma vez que estes parâmetros são determinados experimentalmente, cálculos relacionando estes parâmetros, a configuração eletrônica e o estado de energia do centro paramagnético são geralmente possíveis [49].

Para os objetivos deste trabalho há a necessidade de se discutir apenas alguns termos do Hamiltoniano de spin:

$$\hat{H} = (g_x B_x \hat{S}_x + g_y B_y \hat{S}_y + g_z B_z \hat{S}_z) + (A_x \hat{S}_x \hat{I}_x + A_y \hat{S}_y \hat{I}_y + A_z \hat{S}_z \hat{I}_z) \quad (1)$$

onde o primeiro termo do membro da esquerda da equação corresponde a chamada interação eletrônica Zeeman entre o campo magnético B , nas diferentes direções, x , y e z , e o segundo termo à interação hiperfina entre o momento de spin eletrônico, S , e o momento de spin nuclear, I , também nas três direções ortogonais. A é um parâmetro escalar que mede a grandeza da interação hiperfina. Assim, este Hamiltoniano de spin inclui termos contendo os operadores de spin eletrônico (\hat{S}_x , \hat{S}_y e \hat{S}_z) e os operadores de spin nuclear (\hat{I}_x , \hat{I}_y e \hat{I}_z) [53].

A partir do espectro experimental estima-se o fator- g e, eventualmente, a constante de interação hiperfina, A . De posse destes valores e com o auxílio do Hamiltoniano pode-se inferir sobre o ambiente químico em que se encontra o elétron desemparelhado.

Um segundo Hamiltoniano de importância para este estudo será o Hamiltoniano de separação de campo zero [49]:

$$\hat{H} = D\{\hat{S}_z^2 - \frac{1}{3}\hat{S} \cdot \hat{S}\} + E\{\hat{S}_x^2 - \hat{S}_y^2\} \quad (2)$$

Este Hamiltoniano, para espécies químicas com mais de um elétron desemparelhado, como o íon Fe(III) em spin alto, inclui termos contendo apenas os operadores de spin eletrônico e a interação entre spins ($\hat{S} \cdot \hat{S}$). Deste Hamiltoniano pode-se estimar os parâmetros D, correspondente a deformação axial e E, referente a deformação rômica, que serão discutidos na seção 1.7.5.

1.8.2. A interação eletrônica Zeeman

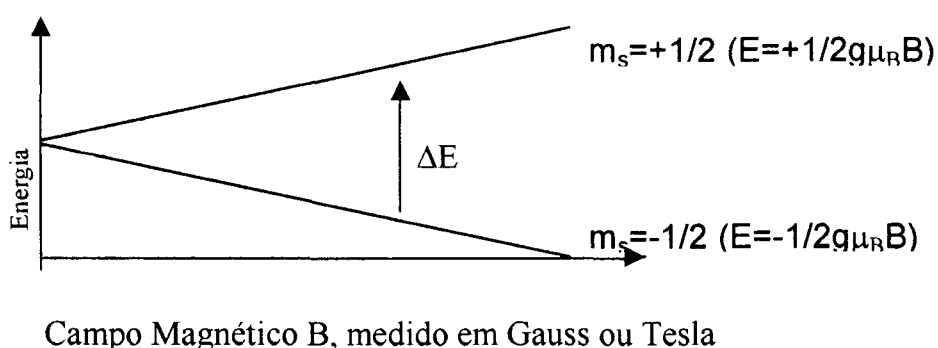
O fenômeno físico básico implícito à espectroscopia de EPR é o efeito Zeeman, que envolve a interação entre o spin de um elétron desemparelhado e um campo magnético externo [51]. Ele está representado no primeiro termo do Hamiltoniano de spin dado (Eq. 1). Elétrons não submetidos a campos cristalinos ou magnéticos externos estão alinhados aleatoriamente e os dois estados de spin ($m_s = \pm 1/2$) são equivalentes em energia, ou seja, estão degenerados. Porém na presença de um campo magnético externo eles assumem $2S + 1$ (multiplicidade) diferentes orientações, distinguidas pelo número quântico m_s , onde S é o spin total resultante. No caso aqui discutido tem-se que a multiplicidade é igual a 2, dados por $m_s = +1/2$ e $m_s = -1/2$. A energia relativa destes dois níveis é proporcional ao campo magnético aplicado e é dada por:

$$E_{ms} = g \mu_B B m_s \quad (3)$$

onde μ_B é o magneton de Bohr ($9.2731 \times 10^{-24} \text{ J T}^{-1}$), às vezes representado também por β_e , e B o campo magnético, que pode ser representado também pela letra H. A separação de energia entre os estados de spins (figura 1.9) é chamada de separação Zeeman e a constante de proporcionalidade, g, é conhecida como fator-g ou valor-g. Ele tem um valor de 2,0023 para um elétron livre e é representado por g_e , porém, em sistemas químicos o elétron desemparelhado ocupa um orbital que pode ser mais ou menos localizado em um

átomo simples ou pode ser grandemente deslocalizado na molécula ou radical. O fator -g reflete a natureza deste orbital. Ele pode variar de acordo com a orientação do orbital contendo o elétron desemparelhado em relação ao campo magnético externo aplicado (anisotropia). Portanto, três valores característicos, g_x , g_y e g_z , podem ser obtidos, e estes valores fornecem informações a respeito dos eixos principais de simetria do orbital contendo o elétron desemparelhado. No caso de simetria axial, $g_x = g_y$ e ambos são designados por g_{\perp} (g perpendicular), e g_z é designado g_{\parallel} (g paralelo) [51].

FIGURA 1. 12 – PERDA DA DEGENERESCÊNCIA DOS ESTADOS DE SPIN PARA UM SISTEMA DE $S = \frac{1}{2}$, PELA APLICAÇÃO DE UM CAMPO MAGNÉTICO (EFEITO ZEEMAN).



Em solução as moléculas possuem movimento de rotação, e quando esta agitação térmica atinge taxas consideravelmente maiores do que a frequência de operação do espectrômetro, qualquer anisotropia é promediada a zero durante o tempo requerido para excitar-se o sistema e em qualquer instante o conjunto de moléculas terá todas as possíveis orientações em relação ao campo magnético externo. Nestas condições o espectro resultante será “aparentemente” isotrópico e terá apenas um fator-g.

Quando a solução é congelada, ou se a amostra é um pó, todas as possíveis orientações ocorrerão aleatoriamente, contudo as posições moleculares são mantidas. Cada molécula, com uma orientação particular, terá seu próprio fator-g. O espectro resultante da amostra é a soma dos espectros individuais de cada molécula. No caso de

simetria axial, em base puramente estatística, haverá poucas moléculas com o eixo principal de simetria paralelo ao campo magnético externo, e muitas perpendiculares. Assim, a intensidade da linha do espectro, em primeira derivada, correspondente ao g_{\parallel} será menor, enquanto a linha do g_{\perp} passará por zero e será de maior intensidade [50].

Substituindo-se os números quânticos de spins na equação (3), tem-se os autovalores de energia para cada estado ($\pm 1/2 g \mu_B B$), sendo que o nível de menor energia em EPR corresponde ao valor de $m_s = -1/2$, no qual os elétrons estão alinhados paralelamente ao campo magnético externo. No caso de $m_s = +1/2$ os elétrons estão alinhados antiparalelamente ao campo magnético externo. A separação de energia entre os dois estados será de:

$$\Delta E = g \mu_B B \quad (4)$$

A separação de energia ΔE aumenta linearmente com o aumento de B . Transições de dipolo magnético podem ocorrer, entre os dois estados de spins, do de menor energia para o de maior energia, quando se faz incidir radiação eletromagnética cujos fótons possuem energia $h\nu$ igual a ΔE , como mostrado abaixo:

$$h\nu = \Delta E = g \mu_B B_0 \quad (5)$$

Esta equação representa a condição de ressonância num experimento de EPR. Para a aquisição de um espectro de EPR a amostra é colocada dentro de uma cavidade ressonante com dimensões ajustadas à frequência de microondas utilizada e torna-se impossível variar a frequência sem variar as dimensões da cavidade. Logo, por questões práticas, é mais conveniente submeter a amostra à radiação de microondas com frequência fixa e conhecida e variar B [54]. Isto provoca a variação de ΔE até que a

condição de ressonância, dada pela equação (5), seja atingida e ocorra a transição de spin com a absorção de energia que é detectada pelo equipamento.

A absorção de energia vai ocorrer somente enquanto a população de spins do nível de menor energia ($m_s = -1/2$) for superior à população de spins de maior energia ($m_s = +1/2$). Quando a população do nível de spins de maior energia for igual ou superior, o sistema estará num estado de saturação. A razão das populações de spins entre os níveis submetidos a um campo magnético externo em equilíbrio térmico e sem a aplicação de microondas, pode ser satisfatoriamente descrita pela distribuição de Boltzmann:

$$n^+/n^- = \exp(-h\nu/kT) \cong 1 - g \mu_B B/kT \quad (6)$$

onde n^+ e n^- são as populações dos níveis de maior energia e menor energia respectivamente, k é a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta da amostra em estudo [51]. Pode-se perceber que diminuindo a temperatura da amostra, ou aumentando-se o campo magnético para a condição de ressonância, o que implica dizer trabalhando-se em banda de frequência mais alta, como a banda-Q, ou a W, consegue-se popular o nível de menor energia aumentando a intensidade do sinal.

Se o elétron promovido ao nível de maior energia retornasse ao seu estado fundamental emitindo radiação não seria possível detectar a absorção líquida de energia pois cada fóton absorvido seria re-emitido. Existem porém acoplamentos entre os spins e o meio atômico circundante que possibilitam a transferência de energia sem a emissão de um fóton durante a transição do spin de volta para o nível inferior. Este processo é denominado de relaxação spin-rede, e possui um tempo característico (T_1) dependente dos acoplamentos existentes [54]. A taxa de transição do nível de menor energia para o de maior energia não pode exceder a taxa de relaxação de volta para o estado fundamental pois neste caso haverá a saturação do sistema. Por outro lado quanto maior a taxa de relaxação, ou seja menor T_1 , mais larga será a linha de EPR [49], perdendo-se resolução e até mesmo impossibilitando o registro do espectro. Ambas as situações, eventualmente,

podem ser contornadas diminuindo-se a temperatura do sistema, pois no primeiro caso aumenta-se a população do nível de menor energia e no segundo aumenta-se T_1 .

1.8.3. A interação nuclear hiperfina

Tanto prótons como nêutrons possuem números quânticos de spin ($\pm 1/2$) e, dependendo de como estas partículas estão no núcleo, pode-se ou não ter um número quântico de spin nuclear (I) diferente de zero [49]. Átomos com o número de prótons (Z) e de massa (A) pares possuem $I = 0$; exemplos: $^{12}_6\text{C}$, $^{16}_8\text{O}$, no caso em que Z seja ímpar e A seja par o I será inteiro; exemplos: $^{14}_7\text{N}$ ($I = 1$), $^{10}_5\text{B}$ ($I = 3$) e no caso em que A seja ímpar o número quântico I será semi-inteiro; exemplos $^{27}_{13}\text{Al}$ ($I = 5/2$), ^1_1H ($I = 1/2$) [55]. Spins nucleares desemparelhados produzem um momento magnético nuclear e as diferentes orientações deste, quando submetido a um campo magnético externo, são indicadas pelo número quântico de momento de spin nuclear (m_I), o qual é dado pelos seguintes valores: $I, I-1, \dots, (-I+1), -I$. Quando $I = 1/2$, $m_I = \pm 1/2$ correspondentes ao alinhamento do momento magnético paralelo e antiparalelo ao campo magnético externo. Quando $I = 1$, os valores de m_I serão 1, 0 e -1, correspondentes respectivamente ao alinhamento paralelo, perpendicular e antiparalelo ao campo, ou seja, para o caso do núcleo o valor positivo é o de menor energia [49]. Quando o elétron desemparelhado pertence a um átomo com spin nuclear líquido diferente de 0, por exemplo $I = 1/2$, e esta amostra for submetida a um campo magnético externo, este elétron estará submetido também a um campo magnético inerente do átomo que pode ser somado (m_I positivo) ou subtraído (m_I negativo) ao campo externo, ou seja, o campo magnético efetivo experimentado pelo elétron desemparelhado será a soma do campo magnético aplicado e o campo magnético local gerado pelo spin nuclear. Este efeito está representado pelo segundo termo do Hamiltoniano de spin dado pela equação (1). Neste caso a linha de EPR será dividida em duas linhas, e a separação destas linhas corresponde ao valor da

constante de interação hiperfina (A). O número de linhas da interação hiperfina é dado pela multiplicidade dos estados de spin nuclear: $(2I + 1)$.

1.8.4. Regras de seleção

As condições para que a matéria absorva radiação eletromagnética estão sumariadas nas regras de seleção. As transições que são possíveis, de acordo com estas regras, são chamadas de permitidas, enquanto as transições que não obedecem a estas regras são chamadas de proibidas. É importante ressaltar, entretanto, que o termo proibido refere-se a regras estabelecidas para um modelo simples, de modo que transições proibidas podem ocorrer por mecanismos não incluídos neste modelo simples. Porém, a intensidade de absorção ou emissão que ocorre com uma transição está relacionada à probabilidade deste evento (transição) ocorrer. Quanto mais provável for o evento, mais intensa será a absorção, de modo que, transições proibidas são de baixa probabilidade e dão absorções de muito baixa intensidade [49].

As regras de seleção para EPR são: $\Delta m_I = 0$ e $\Delta m_S = \pm 1$. Ou seja, as transições de mais de um spin eletrônico são pouco prováveis.

1.8.5. A separação de campo zero (interação fina)

No caso em que íons ou moléculas apresentem mais de um elétron desemparelhado próximos ($S > 1/2$) haverá uma interação entre os momentos magnéticos destes elétrons. O campo magnético efetivo experimentado pelos elétrons desemparelhados será a soma do campo magnético aplicado pelo espectrômetro de EPR e o campo magnético local gerado pelo(s) spin(s) eletrônico(s) do(s) outro(s) elétron(s) desemparelhado(s). Esta interação magnética dipolo-dipolo remove a degenerescência (provoca a separação de energia entre os estados de spin) mesmo na ausência de campo magnético externo. Esta quebra de degenerescência é chamada de separação de campo

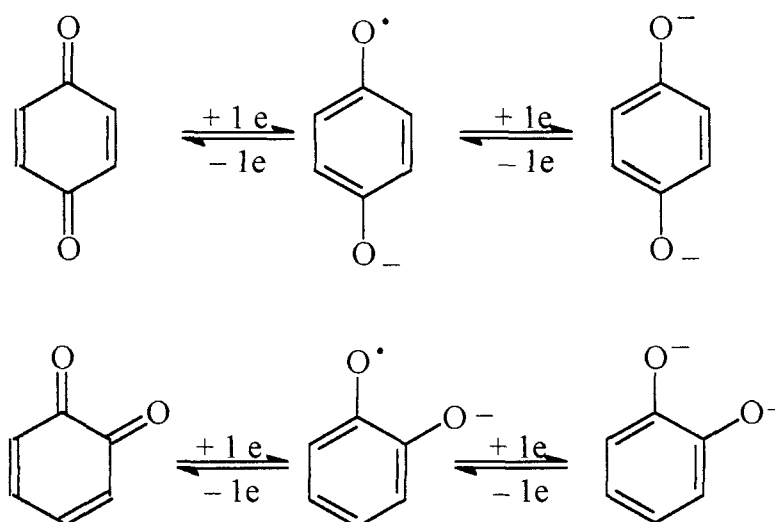
zero. Nestes casos os parâmetros do Hamiltoniano de campo zero podem ser representados por duas constantes independentes, que são os parâmetros de campo cristalino E (distorção rômbrica) e D (distorção axial), já citados acima. Assim, no caso de simetria axial $E = 0$, e para simetria cúbica não se observa separação de campo zero, ou seja, $D = E = 0$ [49].

1.8.6. EPR de ácidos húmicos

Uma das principais informações a respeito das SH é o grau de humificação. O grau de humificação está associado à estabilidade e complexidade das moléculas de SH, o que significa cadeias maiores com maior quantidade de grupos aromáticos. A técnica de espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (EPR), permite a caracterização de sistemas com um ou mais elétrons desemparelhados. A técnica de EPR é usada com as SH para identificar e quantificar radicais livres semiquinonas e metais de transição [56, 57]. As semiquinonas podem ser produzidas pela redução de *orto-* e/ou *para*-quinonas ou pela oxidação de *orto-* e/ou *para*-difenolatos (Figura 1.10).

Espectros de EPR de AH possuem características comuns; apresentando sinal de radical livre orgânico em $g \cong 2,00$, linhas largas $g = 9,0$ e $4,3$, atribuídas ao íon Fe^{3+} em sítio tetraédrico ou octaédrico em spin alto e campo cristalino de simetria rômbrica, sugerindo que os íons Fe(III) estejam fortemente ligados e protegidos dentro das estruturas das SH. Um outro conjunto comum nos espectros de MOS é o do sexteto de linhas devido aos íons $^{55}\text{Mn(II)}$. Cada linha é separada da próxima por cerca de 100 G ($A = 100$ G) e o fator $g = 2$. (Figura 1.11).

FIGURA 1.13 - SEMIQUINONAS PRODUZIDAS PELA REDUÇÃO DE QUINONAS OU PELA OXIDAÇÃO DE *ORTO*- E *PARA*-DIFENÓIS.

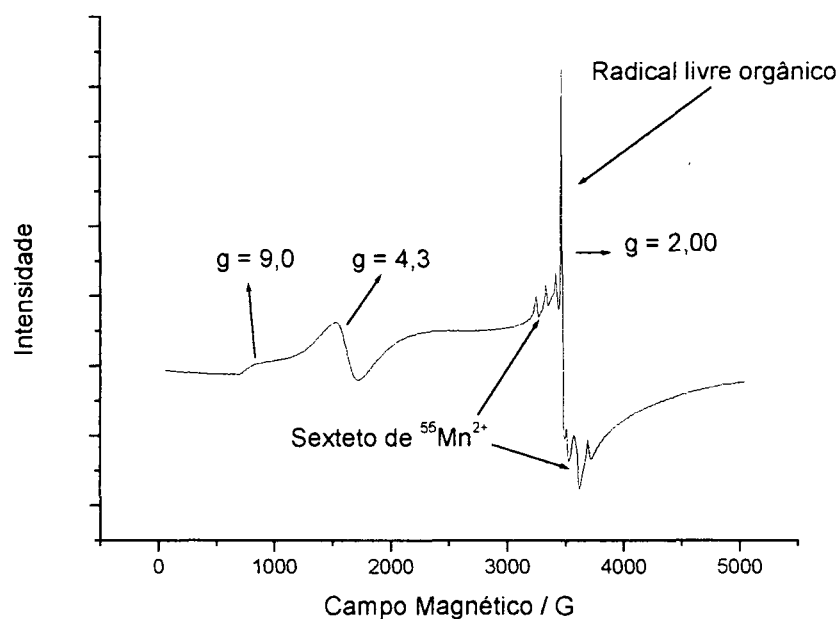


As quantidades de spins g^{-1} das amostras de AH (S_A) são obtidas da equação 1, que são comparadas com o sinal da referência (S_R) com diferentes intensidades (I), amplitudes de modulação (A), larguras de linhas (ΔH_{pp}) e ganhos (G) [58, 59].

$$S_A = S_R \left[\frac{I_A A_R (\Delta H_{pp_A})^2 G_R}{I_R A_A (\Delta H_{pp_R})^2 G_A} \right] \quad (7)$$

Os espectros de RPE, somente para determinação do número de spins por grama do material, foram registrados em temperatura ambiente, em espectrômetro Bruker ESP 300E operando em banda -X (9,5 GHz) empregando 100 kHz de frequência de modulação e 2 G de amplitude de modulação. A quantificação do número de radicais livres semiquinonas foi obtida segundo a eq. 7, com a integral dupla do espectro, usando a amostra de weak-pitch da Bruker como referência [60].

FIGURA 1.14 - ESPECTRO TÍPICO DE RPE DE AH.



1.9. ESPECTROFOTOMETRIA NO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Na espectrofotometria vibracional de FTIR de SH há muitas informações que contribuem para identificação de grupos funcionais, tais como estruturas aromáticas, alifáticas, hidroxilas, principalmente de fenóis, carboxilas, carboxilatos, estruturas de polissacarídeos, aminas e amidas, bem como as interações com íons metálicos.

A intensidade da absorção é uma função da variação do momento de dipolo elétrico envolvido na vibração. Duas categorias básicas de vibrações moleculares são conhecidas; as vibrações de deformação axial (ν) e as de deformação angular (δ). Uma vibração de deformação axial envolve mudança contínua na distância interatômica ao longo do eixo da ligação entre dois átomos. As vibrações de deformação angulares são caracterizadas pela mudança continuada no ângulo entre duas ligações, logo entre três átomos da molécula. Os espectros de infravermelho das SH são classificados em três tipos

gerais. Tipo I: Espectros típicos de AH, tipo II, próprios de AF de baixa massa molecular e tipo III, caracteriza espectro de aspecto intermediário entre os do tipo I e II. [60-63]

Os espectros de infravermelho foram registrados em espectrofotômetro Bomem FTIR, série MB, utilizando-se pastilhas de KBr, que foram preparadas por prensagem de misturas uniformemente preparadas de 1 mg de AH e 99 mg de KBr de gral espectroscópico.

1.10. ESPECTROFOTOMETRIA DE ULTRAVIOLETA VISÍVEL (UV-VIS)

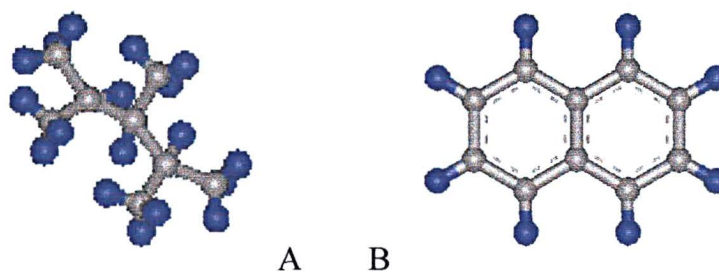
A espectrofotometria de UV-Vis constitui-se em uma técnica útil para a caracterização das mais variadas substâncias e moléculas em misturas complexas como as das SH. O espectro de UV-Vis permite a identificação de transições de elétrons entre orbitais (transições eletrônicas). Por esta razão, a espectrofotometria de UV-Vis é também chamada de espectrofotometria eletrônica. Como as suas transições eletrônicas ocorrem, muitas vezes, na faixa do visível, os físicos costumam chamá-la também de espectroscopia óptica. Os elétrons de ligações químicas normalmente absorvem energia na faixa do ultravioleta – visível (190 – 800 nm), e os grupos que os contêm são chamados cromóforos, que são grupos insaturados covalentes, responsáveis pela absorção eletrônica, como por exemplo C=C, C=O ou NO₂. Ligados aos cromóforos estão os auxócromos, grupos saturados, ou átomos, que alteram tanto o comprimento de onda como a intensidade da absorção como, por exemplo, OH, NH₂ e Cl. [64]

1.10.1. Absorção de luz por substâncias húmicas.

A absorção de luz pelas SH é o fenômeno responsável pela cor escura que elas apresentam. É importante porque mantém organismos do solo e raízes livres da incidência direta da luz solar, além de controlar a temperatura do solo dentro de certo equilíbrio. Existem SH menos escuras (tonalidade marrom) e SH totalmente pretas. Estas

características são consequência da estrutura orgânica das SH. As estruturas orgânicas serão mais aromáticas (maiores teores de anéis benzênicos) ou mais alifáticas (figura 1.12).

FIGURA 1. 15 - ESTRUTURA ORGÂNICA: (A – ALIFÁTICA; B – AROMÁTICA)



Estruturas aromáticas são representadas pelo benzeno, por seus derivados com substituintes, ou por cadeias condensadas de dois ou mais anéis aromáticos fundidos. Estruturas orgânicas alifáticas são constituídas por cadeias hidrocarbônicas abertas, ramificadas, cíclicas não aromáticas, saturadas ou insaturadas.

O tipo de luz absorvida pela molécula depende da sua estrutura eletrônica. Os elétrons ocupam orbitais (níveis de energia eletrônicos) das moléculas. Os orbitais mais comuns envolvidos nas transições eletrônicas responsáveis pela absorção de luz são os seguintes, na ordem crescente de níveis de energia: orbital sigma ligante (σ) < orbital pi ligante (π) < orbital não ligante (n) < orbital pi antiligante (π^*) < orbital sigma antiligante (σ^*). Sempre que houver uma única ligação química numa estrutura orgânica, esses dois elétrons da ligação química estarão ocupando um orbital σ . Em ligações químicas insaturadas, além do orbital σ existe também orbital π . As duplas ligações nos compostos aromáticos são formadas também por um orbital σ e um orbital π . Os elétrons que não estão formando ligações químicas numa molécula ocupam orbitais n. Os elétrons recebem fótons de luz e são transferidos dos orbitais ligantes, ou não ligantes, para orbitais antiligantes. Assim, uma transição $n \rightarrow \pi^*$ requer luz de menor energia (comprimento de onda maior) que uma transição $\pi \rightarrow \pi^*$, e esta requer luz de menor energia que para a

transição $\sigma \rightarrow \sigma^*$, que só ocorre na região do ultravioleta de maior energia. A energia E de um orbital numa molécula é dada pela expressão:

$$E = \frac{n^2 h^2}{8ml^2}, \quad \text{Eq. 8,}$$

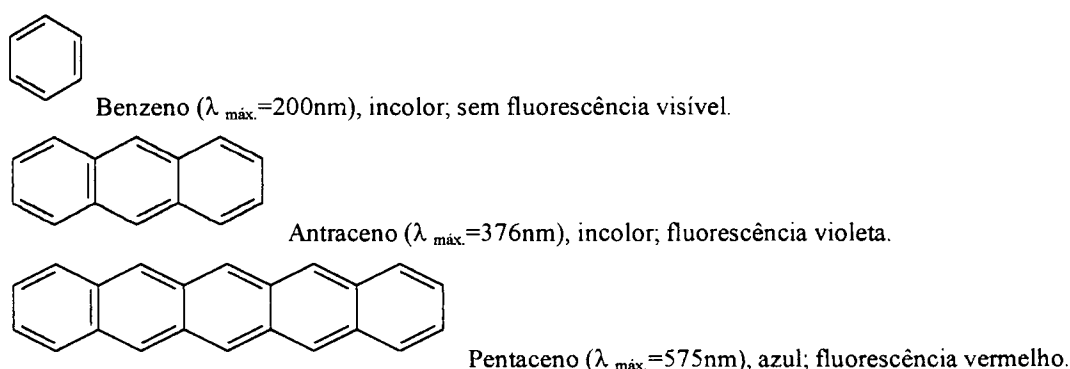
onde E é a energia do nível considerado, n é o nível de energia que pode ter valores, 1,2,3,...n, h é a constante de Planck, igual a $6,62607 \times 10^{-34}$ J.s, m = $9,109389 \times 10^{-31}$ kg, é a massa do elétron, e l, é o comprimento da molécula com ligações conjugadas, simples e duplas, sobre as quais o elétron pode se deslocar.

A energia necessária para o elétron se deslocar de um nível n para um outro nível n +1 será:

$$\Delta E = \frac{(n+1)^2 h^2}{8ml^2} - \frac{n^2 h^2}{8ml^2} = \frac{(2n+1)h^2}{8ml^2} = h\nu = \frac{hc}{\lambda}, \quad l = \sqrt{\frac{(2n+1)h\lambda}{8mc}}, \quad \text{Eq. 9}$$

Assim, tendo-se o comprimento de onda de absorção e sabendo-se os níveis dentro dos quais houve a transição, pode-se calcular o tamanho da molécula que apresenta conjugações de ligações químicas, simples e duplas [65]. Por outro lado, pode-se concluir que estruturas orgânicas, com ligações conjugadas, duplas e simples, absorverão tanto mais luz visível – parecerão mais escuras – quanto maior for o tamanho da cadeia conjugada (Figura 1.13).

FIGURA 1.16 – COMPARAÇÃO DO COMPRIMENTO DE ONDA DE ABSORBÂNCIA MÁXIMA $\lambda_{\text{máx}}$, A COR, E A EMISSÃO DE TRES MOLÉCULAS COM 1, 3, E 5 ANÉIS AROMÁTICOS RESPECTIVAMENTE. A EMISSÃO E MUDANÇA DE ABSORÇÃO PARA COMPRIMENTO DE ONDA MAIORES COM O AUMENTO DA CADEIA CONJUGADA [64].



Como as estruturas alifáticas conjugadas não são estáveis no ambiente, conclui-se que elas somente contribuem para a cor escura das SH jovens como no caso daquelas formadas nos processos de compostagem [65].

1.11. ANÁLISES QUÍMICAS E FÍSICO-QUÍMICAS.

1.11.1. Análise Elementar (C, H, N e S).

As análises de C, H, N, S e O (O é determinado por diferença: $\%C + \%H + \%N + \%S + \%O = 100\%$) são importantes para se ter idéia do tipo de estrutura e funções orgânicas das moléculas que compõem os AH de diferentes ambientes, ou diferentes tempos de compostagem. Os valores das razões atômicas, H/C, por exemplo, sugerem estruturas mais alifáticas - valores altos - ou mais aromáticas - valores mais baixos - para as estruturas moleculares dos AH. Como o processo de maturação dos sedimentos orgânicos é acompanhado pela diminuição das funções oxidadas, valores das razões atômicas, O/C baixos indicam AH mais maturados e com menos funções carboxílicas

e/ou fenólicas para complexar ácidos duros como os íons Al(III) e Fe(III). Razões N/C mais altas sugerem maiores teores de estruturas de proteínas e/ou de porfirinas nos AH para complexar ácidos mais moles como os íons Co(II) e Cu(II).

1.11.2.Acidez Carboxílica e Fenólica

Os grupos funcionais que contém oxigênio em SH são COOH, fenóis, álcoois, cetonas, éteres e ésteres. A acidez de SH é devida, principalmente, à ocorrência de hidrogênios ionizáveis em grupos COOH e ϕ -OH [66].

1.10.3.Capacidade de Oxidação

A tendência dos AH de se deixarem oxidar é conhecida como capacidade de oxidação (CO). Isto é função, em parte, do teor de estruturas orto e para-difenóis que as moléculas possuam. *Orto*-difenóis são excelentes grupos para formar complexos com íons como Fe(III) e Al(III). Estas interações auxiliam na estruturação de solos e sedimentos, diminuindo a possibilidade de erosão, por um lado, e o fenômeno da compactação por outro [67, 68]. Neste trabalho procurou-se entender o processo de compostagem através da capacidade de oxidação dos AH extraídos de amostras em diferentes tempos de compostagem.

1.11. ANÁLISE TÉRMICA TG E DTA

A análise térmica foi definida por Mackenzie [69] como sendo “um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física de uma substância e/ou seus produtos de reação é medida, enquanto a amostra é submetida a uma programação de temperatura”.

Dentre as técnicas termoanalíticas mais utilizadas encontram-se a Análise Térmica Diferencial (DTA- do inglês “Differential Thermal Analyses”), na qual se

acompanha a variação de temperatura da amostra em relação a um material inerte de referência, e a Calorimetria de Varredura Diferencial (DSC- do inglês “Differential Scanning Calorimetry”), na qual se acompanha a variação da energia entre a amostra e a referência.

Na Análise Térmica Diferencial o que se acompanha é a variação na propriedade física temperatura da amostra, em relação a um material que não apresenta absorção ou liberação de calor (termicamente inerte); a referência.

A diferença de temperatura (ΔT), é dada pela temperatura da amostra (T_a) menos a temperatura da referência (T_r): $\Delta T = T_a - T_r$. Caso não haja ocorrência de fenômeno físico ou químico, observa-se uma reta paralela ao eixo do tempo. Um processo exotérmico é representado por um pico para baixo, enquanto um processo endotérmico é representado por um pico para cima no gráfico do registro da análise.

Vários fatores são importantes para se obter resultados reprodutíveis em experimentos de DTA. Assim, é fundamental relatar todos os parâmetros usados, como massa de amostra, natureza do suporte da amostra, vazão e natureza do gás de arraste, razão de aquecimento, entre outros.

As técnicas diferenciais, tanto o DSC quanto o DTA, podem fornecer informações complementares à TG, pois mesmo que não haja mudança na massa da amostra podem ocorrer eventos térmicos relacionados a eventos físicos, como fusão, sublimação, etc. [69]

2. OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi o de acompanhar as alterações químicas e espectroscópicas de AH, para se determinar o grau de maturidade de compostos de serragem de *Pinus taeda* em mistura com lodo de fábrica de celulose, em diferentes dias de compostagem.

Pretendeu-se assim, identificar, através de parâmetros obtidos pelos diferentes métodos e técnicas, características químicas estruturais nos AH extraídos de amostras do composto, em diferentes dias de compostagem, que indicassem graus de qualidade e maturidade, estabelecendo as melhores condições de compostagem. Os principais métodos e técnicas utilizados foram análise elementar de C, H, N, S e O, químicas de determinação de acidez total, carboxílica e fenólica e eletroquímica de determinação de capacidade de oxidação com eletrodos de platina e epoxigrafite. Procurou-se, ainda caracterizar os AH por termogravimetria e espectroscopias de EPR, FTIR e de UV-VIS. Utilizou-se, também, em menor escala a espectroscopia de NMR de C^{13} .

3. MATERIAIS E MÉTODOS

A compostagem da serragem de *Pinus taeda* e lodo de fábrica de papel e celulose foi acompanhada em reator dotado de isolamento térmico e com capacidade para 13 toneladas de material de partida pelo processo *Kneer*. O material para a compostagem foi preparado por homogeneização dos substratos em proporção de 50% em volume de cada constituinte e adição de água para se obter uma massa pastosa. O equipamento utilizado faz parte da Usina Piloto da Empresa Tibagi Empreendimentos Ambientais, que está instalada na periferia da cidade de São José dos Pinhais, PR.

O reator possui isolamento térmico e funciona com controle automático de um microcomputador, e sob fluxo forçado de ar e leitura constante da temperatura. Com relação a temperatura, esta aumentou até cerca de 70 °C, aos oito dias de compostagem (amostra A2) e depois cai. Amostras do material foram tomadas nos seguintes tempos de compostagem: 0 (A0), 2 (A1), 8 (A2), 15 (A3), 22 (A4) e 29 dias (A5).

As amostras foram transportadas para o laboratório em sacos de plástico incolores, apropriados para amostragem de solos e sedimentos, secas a 60 °C, moídas e peneiradas (peneira de 2 mm) e armazenadas em refrigerador (~ 5 °C). Os ácidos húmicos (AH) foram extraídos de cada amostra, segundo método da IHSS [70]. Os AH, também secos a 60°C, macerados com o auxílio de gral e pistilo de ágata foram armazenados em refrigerador (~ 5 °C).

3.1. EXTRAÇÃO DOS ÁCIDOS HÚMICOS PELO MÉTODO DA IHSS (INTERNATIONAL HUMIC SUBSTANCE SOCIETY) [70].

40 a 50 g de amostra foram tratados com HCl 1 mol.L⁻¹ até pH 2, o volume da solução foi ajustado com HCl 0,1 mol.L⁻¹ de modo a obter uma concentração final de 10 mL de líquido por g de amostra seca e depois a solução foi agitada por 1 hora em mesa agitadora. A amostra foi filtrada e o líquido separado para posterior isolamento de AF. O

resíduo foi neutralizado com NaOH 1 mol L⁻¹ até pH = 7 e o volume da solução ajustado com NaOH 0,1 mol.L⁻¹ sob atmosfera de N₂, até se obter a relação final, extrator / composto, 10:1. A suspensão resultante foi agitada por 4 horas e, a seguir, centrifugada a 3000 rpm por 20 minutos. O sobrenadante foi separado da humina (HU) (sólido no fundo do tubo da centrifuga), acidificado a pH entre 1 e 2, sob agitação, com HCl 6 mol L⁻¹. A seguir, a mistura reacional foi colocada em repouso por 14 horas. Passadas as 14 h, o AH foi separado por centrifugação a 3000 rpm por 20 minutos e seco a 60 °C.

3.2. DETERMINAÇÃO DA ACIDEZ TOTAL E PARCIAL PELO MÉTODO DE SCHNITZER E GUPTA E DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE DE OXIDAÇÃO PELO MÉTODO DE TITULAÇÃO COM K₃[Fe(CN)₆].

As titulações de grupos ácidos para a determinação da acidez total e parcial das amostras de AH foram feitas pelo método de Schnitzer e Gupta [66] modificado. A acidez fenólica foi determinada pela diferença entre a acidez total e a acidez parcial ou carboxílica. A capacidade de oxidação das amostras foi determinada por titulação das mesmas com solução aquosa de K₃[Fe(CN)₆] 0,1 mol L⁻¹, em tampão borato (pH= 9), segundo da Silva (2001) [71].

3.2.1. Modificação do procedimento utilizado na determinação da acidez total e parcial pelo método Schnitzer e Gupta [66]

Durante a execução deste trabalho chegou-se a conclusão que a determinação das acidez total, fenólica e carboxílica pelo método clássico de Schnitzer e Gupta levava a resultados pouco precisos e pouco exatos. Por isso introduziu-se modificação no método. Antes de discorrer sobre as modificações no procedimento, descreve-se abaixo as determinações feitas pelo método clássico.

3.2.1.1. Procedimento Utilizado Na Determinação Da Acidez Pelo Método Clássico De Schnitzer e Gupta [66].

3.2.1.1.1. Acidez total

Embora criticado, este método é ainda o mais adequado para determinação da acidez total, carboxílica e fenólica de SH insolúveis, ou parcialmente solúveis. O método foi idealizado e implantado pelo Prof. Dr. Morris Schnitzer do Department of Agriculture, Ottawa, Ontario, Canada, em 1964. Embora se dividam os grupos ácidos determinados em fenólicos e carboxílicos, na realidade, são determinados como grupos carboxílicos, os grupos ácidos dos AH que formam ácido acético ao reagirem com o acetato de cálcio, $\text{Ca}(\text{OAc})_2$. Estes seriam apenas os ácidos carboxílicos aromáticos (mais fortes que o ácido acético) se não fosse a força de complexação das suas bases conjugadas com o íon $\text{Ca}(\text{II})$. Como o íon $\text{Ca}(\text{II})$ tem grande afinidade pelas bases conjugadas dos grupos ácidos dos AH, esta afinidade leva a desprotonação de grupos ácidos, mesmo mais fracos que o ácido acético.

Todos os grupos ácidos carboxílicos e fenólicos contribuem para a chamada acidez total. Para esta determinação utiliza-se o $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Aqui a base OH^- é uma base de Brønsted mais forte que o íon acetato e o íon $\text{Ba}(\text{II})$ também formará complexos com as bases conjugadas dos grupos ácidos dos AH. Assim, com o $\text{Ba}(\text{OH})_2$ determina-se a acidez total e com o $\text{Ca}(\text{OAc})_2$ a acidez carboxílica. A acidez fenólica, por isso mesmo, é calculada pela diferença entre a acidez total e acidez carboxílica. Quando se utiliza os resultados para efeitos comparativos, como é o caso desta dissertação, estes servem e são bastante úteis. O que se tem feito ao longo do tempo, são tentativas de melhorar o processo operacional para se obter maior precisão e exatidão nas análises. Neste sentido, alguns trabalhos têm aparecido na literatura visando à melhoria do processo [28, 72].

Pelo método clássico determinou-se a acidez das amostras do AH, da seguinte forma: transferiu-se, entre 50 e 100 mg de amostra, exatamente pesada, a quatro

algarismos significativos, para um frasco de polietileno de 50 mL de capacidade. Com o auxílio de uma pipeta volumétrica, adicionou-se 20,00 mL de Ba(OH)_2 0,1250 mol L^{-1} . O frasco foi então fechado com uma tampa perfurada, na qual se inseriu um tubo de teflon de 3 mm de diâmetro, que se encontrava conectado ao reservatório de argônio, para desgaseificar o sistema. Também se introduziu na tampa, uma agulha hipodérmica para permitir a saída do gás. Após 20 minutos, a tampa perfurada foi retirada e substituída por outra sem orifício. O frasco foi colocado numa mesa agitadora e mantido sob agitação por 24 horas. Depois desse período, vertia-se o conteúdo do frasco para um funil de separação, contendo na sua saída lã de vidro compactada, que servia para reter o sólido. A solução contendo excesso de Ba(OH)_2 , era coletada num recipiente colocado abaixo do funil. O frasco de polietileno foi lavado por 3 vezes com 10 mL de água desionizada, sendo essa água também adicionada ao funil de separação e acrescentada à solução de Ba(OH)_2 . O funil também recebia jatos de água desionizada, os quais eram coletados e somados à solução de Ba(OH)_2 . Essa solução, mantida em recipiente semi-aberto era submetida a um fluxo de argônio, e titulada com HCl 0,1000 mol L^{-1} , com o auxílio de uma bureta mecânica até $\text{pH} = 8,40$ [66]. O pH era monitorado potenciometricamente.

Subtraindo-se o número de mols de Ba(OH)_2 não consumidos do total adicionado inicialmente, determinava-se o quanto fora consumido pela amostra.

Nesse tipo de experimento não se costuma padronizar o Ba(OH)_2 antes da titulação. O que se faz, é usar uma “amostra em branco (controle)” [66], onde num frasco, coloca-se apenas a base, sem a amostra de AH. O conteúdo desse frasco foi submetido às mesmas condições que as demais amostras, sendo também titulado com HCl , onde se dá a padronização da base. O número de milimols de H^+ total por grama de amostra foi obtido pela equação:

$$\{(V_B - V) \cdot C_{\text{HCl}} \cdot 1000\} / m_{(\text{mg})} \quad (10)$$

onde V_B é o volume de HCl gasto para titular-se a amostra em branco, V é o volume de HCl gasto para titular-se uma amostra qualquer (volumes expressos em mL), C_{HCl} é a concentração do ácido utilizado (em mol L^{-1}) na titulação e m é a massa (expressa em mg) da amostra em análise.

3.2.1.1.2. Acidez parcial (carboxílica)

Transferiu-se, entre 50 e 100 mg de amostra para um frasco de polietileno. Com o auxílio de uma pipeta volumétrica, adicionou-se 20 mL de $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e 40 mL de água destilada e desionizada. O frasco foi fechado, desgaseificado e mantido sob agitação, como descrito acima, para a acidez total. Após um período de 24 horas, o conteúdo do frasco foi filtrado em funil de separação contendo lã de vidro, coletando-se a parte solúvel num recipiente, semelhante ao descrito para a acidez total. Essa solução foi então titulada, com NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, com o auxílio de uma bureta mecânica manual, até $\text{pH} = 9,80$ [66].

Novamente, foi feito uso de uma “amostra em branco (controle)” [66], onde num frasco, colocou-se apenas a solução de acetato de cálcio (sem amostra). O conteúdo desse frasco foi submetido às mesmas condições que as demais amostras, sendo também titulado com NaOH.

Cada milimol de H^+ titulado da solução de ácido acético formado foi proveniente de grupos “carboxílicos” da amostra. O número de milimols de H^+ carboxílico por grama de amostra foi obtido pela equação:

$$\{(V - V_B) \cdot C_{\text{NaOH}} \cdot 1000\} / m_{(\text{mg})} \quad (11)$$

onde V é o volume de solução de NaOH gasto para titular-se uma amostra qualquer, V_B é o volume de NaOH gasto para titular-se a amostra em branco (volumes expressos em

mL), C_{NaOH} é a concentração da base utilizada na titulação (em mol L^{-1}) e m é a massa de amostra em análise (expressa em mg).

3.2.1.2. Modificação de metodologia

3.2.1.2.1. Determinação da Acidez dos Ácidos Húmicos

As principais preocupações nesta etapa do trabalho foram: a) diminuir a quantidade de amostra necessária para a análise; b) evitar ao máximo o contato do ar com o sistema em análise, uma vez que o hidróxido de bário reage rapidamente com o gás carbônico, sem contar as reações de oxidação da amostra, com o oxigênio, geralmente favorecidas em meios alcalinos. Como este contato se dava principalmente durante as transferências da amostra e das soluções titulantes, procurou-se isolá-las do ar ao máximo. Para este fim algumas modificações foram introduzidas, como, em lugar de se adicionar a solução de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ à amostra e depois desgaseificar o sistema com argônio, adicionou-se o $\text{Ba}(\text{OH})_2$ com a amostra já desgaseificada, conforme descrito abaixo.

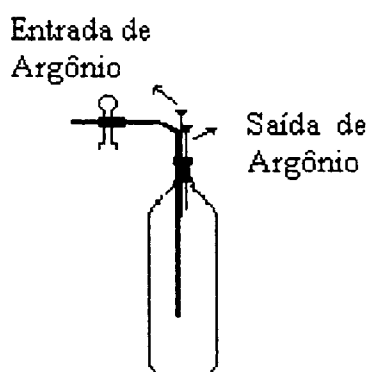
3.2.1.2.2. Preparação das soluções para titulação.

3.2.1.2.2.1. Preparação da solução de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ $0,1250 \text{ mol L}^{-1}$:

Transferiu-se a massa necessária de $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Merck) para um frasco de polietileno de 1 L (Fig. 3.1). Adicionou-se água desionizada e desgaseificada até completar o volume, sempre com argônio no sistema. Colocou-se o frasco em uma mesa agitadora por cerca de 1 h, até dissolver toda a massa de $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. O frasco era fechado com um septo de borracha atravessado por um tubo de teflon ajustado ao mesmo, de 4 mm de diâmetro interno, cuja extremidade inferior localizava-se pouco acima do

fundo do frasco, para evitar a sucção de possíveis resíduos de BaCO_3 formados no processo. Na extremidade superior do tubo de teflon introduzia-se 3 cm de tubo flexível de tygon para facilitar conexões e também o fechamento do tubo quando fora de uso (Fig. 3.1).

FIGURA 3.1 – GARRAFA UTILIZADA PARA ARMAZENAMENTO DE HIDRÓXIDO DE BÁRIO.



3.2.1.2.2.2. Transferência da solução de $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

Para se retirar a solução de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ conectava-se o tubo de tygon a outro tubo de teflon de 5 cm de comprimento por 5 mm de diâmetro interno, contendo em seu interior lã de vidro, com a finalidade de reter partículas de BaCO_3 . Este tubo estava conectado à bureta semi-automática em atmosfera de argônio. Acionou-se o sistema para encher a bureta, imediatamente após a retirada da pinça que obstruía o tubo de tygon. Como o frasco era flexível, ele comprimia-se com a saída da solução de base, não havendo necessidade de injetar-se gás para compensar o volume. A bureta era preenchida e esvaziada cerca de 4 vezes, com todas as conexões montadas, antes da utilização da base para a reação com as amostras.

Acondicionamento da amostra em recipiente para propiciar a reação com a solução de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ou de $\text{Ca}(\text{OAc})_2$:

3.2.1.2.3.1. Acidez total (soma de COOH + OH fenólica)

Transferiram-se 25 mg de amostra de AH para um frasco de polietileno de 30 mL de capacidade. Fechava-se o frasco com um septo de borracha, o qual se ajustava por fora da borda da abertura do mesmo. Introduziu-se uma agulha no septo, conectou-se o frasco através do tubo de tygon a uma linha de argônio. Também era introduzida outra agulha no septo para saída do gás. Mantinha-se o sistema sob fluxo de argônio por 15 minutos para purgar o ar contido no frasco (Fig. 3.2). Em seguida, mantendo-se ainda o fluxo de argônio, e com o auxílio de uma bureta semi-automática, com uma agulha de cateter acoplada a cânula de adição, adicionava-se à amostra, 20,00 mL de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 0,1250 mol.L^{-1} (Fig. 3.3).

FIGURA 3. 2 - 1 - (A) AGULHA DE CATETER PARA ADIÇÃO DE $\text{Ba}(\text{OH})_2$; (B) FRASCO DE POLIETILENO; (C) SEPTO DE BORRACHA. 2 - (D) AGULHA PARA SAÍDA DE ARGÔNIO; (E) AGULHA PARA ENTRADA DE ARGÔNIO; (F) CÂNULA PARA PASSAGEM DE ARGÔNIO.

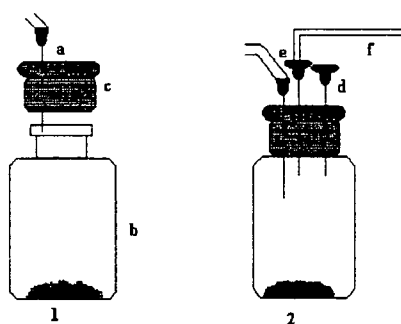
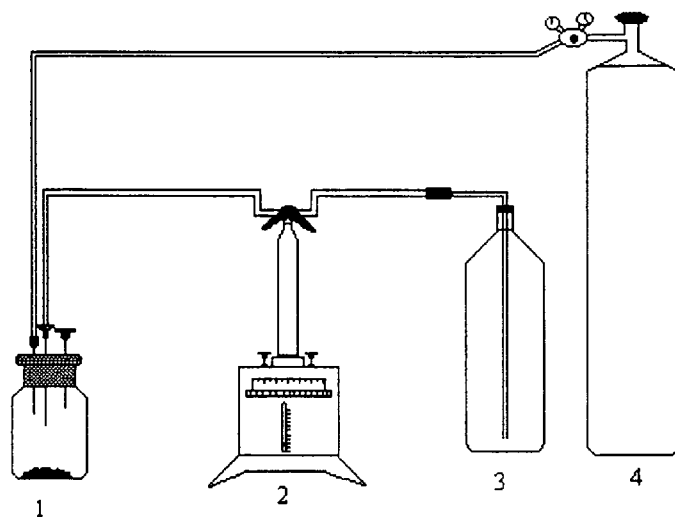


FIGURA 3.3 - PROCESSO DE ADIÇÃO DE Ba(OH)_2 À AMOSTRA: FRASCO CONTENDO AMOSTRA (1), BURETA (2), FRASCO DE Ba(OH)_2 (3), CILINDRO DE ARGÔNIO (4).



Após a adição, retirava-se primeiramente a agulha conectada à cânula da bureta de adição do Ba(OH)_2 e em seguida, retirava-se, simultaneamente, a agulha de saída de gás e a agulha pela qual o argônio penetrava no frasco. Colocava-se o frasco em uma mesa agitadora e mantinha-se o mesmo sob agitação por 24 horas. Após esse período, em lugar de filtrar-se o conteúdo do frasco em funil de separação contendo lã de vidro, conforme recomendado por Schnitzer e Gupta [66], o frasco era deixado em repouso por 1 hora. Em seguida, mantendo-se o frasco sob fluxo de argônio, com o auxílio de 2 agulhas, uma para entrada e outra para saída do gás, e com o auxílio de uma pipeta volumétrica, previamente desgaseificada, com uma agulha de cateter adaptada em sua extremidade, a qual era introduzida pelo septo, retirava-se uma alíquota da mistura reacional (Fig. 3.4) diretamente para uma célula eletroquímica, previamente desgaseificada, contendo um eletrodo combinado de vidro/ Ag/AgCl para proceder a titulação (Fig. 3.5). A solução titulante de HCl era então transferida do frasco de solução estoque para a bureta semiautomática. Titulava-se o excesso de solução de Ba(OH)_2 com solução de $\text{HCl} \sim 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$, padronizada a 4 algarismos significativos, até atingir pH 8,4 (Fig. 3.6). Como, para se evitar usar todo o volume de solução do frasco de reação,

apenas 17 mL do volume inicial de 20,00 mL de base foram titulados. Assim, o resultado obtido foi multiplicado pelo fator x ($x = 20 \div 17$), encontrando-se dessa forma quanto da base não fora consumida pelos grupos ácidos, COOH e $\phi\text{-OH}$, da amostra de AH.

FIGURA 3.4 - SISTEMA UTILIZADO PARA RETIRADA DE UMA ALÍQUOTA DA SOLUÇÃO CONTENDO EXCESSO DE $\text{Ba}(\text{OH})_2$.

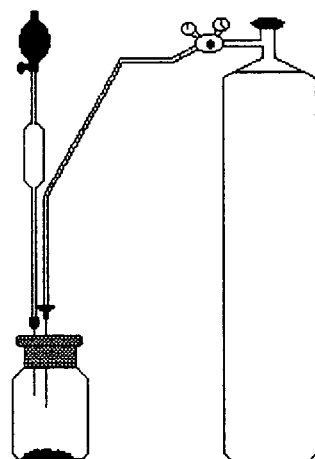


FIGURA 3.5 – SISTEMA UTILIZADO NA TRANSFERÊNCIA DA ALÍQUOTA DA SOLUÇÃO CONTENDO EXCESSO DE $\text{Ba}(\text{OH})_2$ PARA A CÉLULA ELETROQUÍMICA.

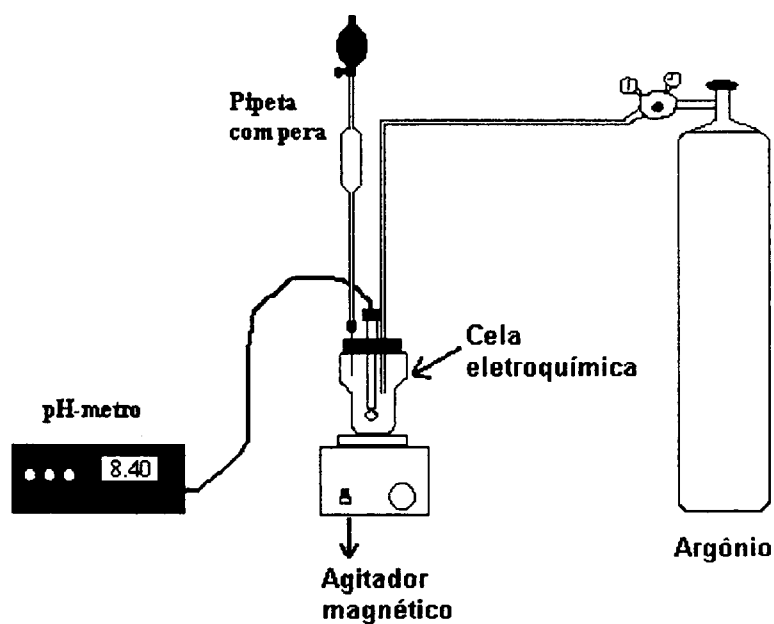
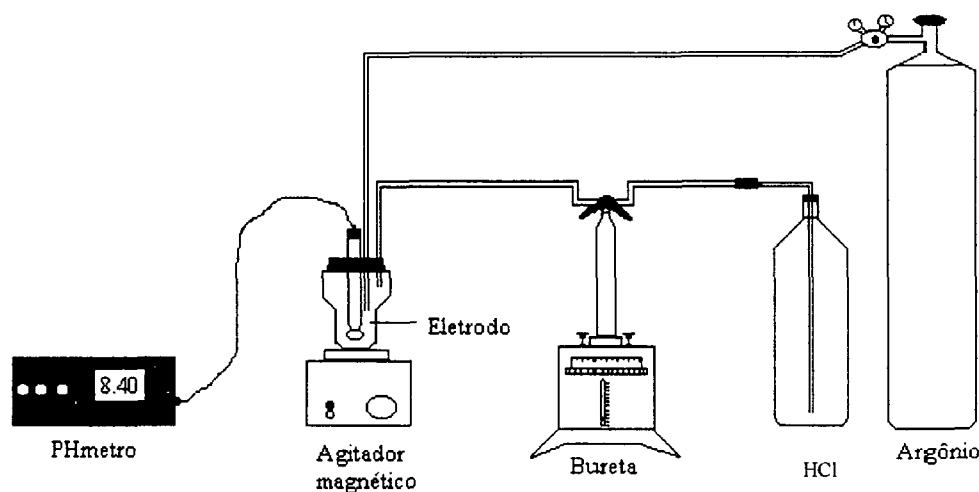
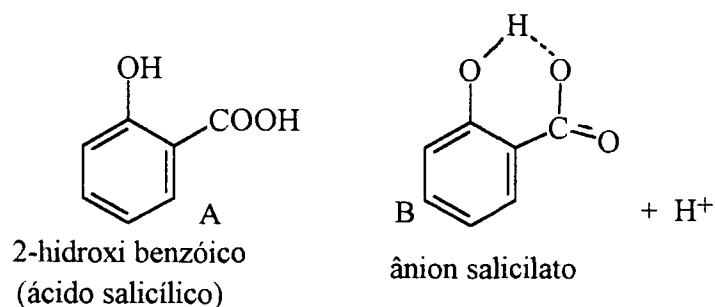


FIGURA 3.6 – SISTEMA UTILIZADO NA TITULAÇÃO DA ALÍQUOTA RETIRADA DA SOLUÇÃO CONTENDO EXCESSO DE $\text{Ba}(\text{OH})_2$, COM HCl 0,5 mol.L^{-1} .



Toda titulação de amostra era precedida por uma titulação de controle (branco) de solução de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ puro. O procedimento era acompanhado de todo o rigor operacional acima citado. Para se avaliar a eficiência do método titulou-se também, periodicamente, amostra de ácido salicílico (figura 3.7 A) de pureza analítica. Este ácido orgânico é um bom padrão para a acidez carboxílica e total dos AH. Possui acidez total determinável próxima a 2 mol de H^+ mol^{-1} , sendo um grupo COOH e outro $\phi\text{-OH}$. O valor obtido, menor que dois, em torno de 1,9, deve-se a forte ponte de hidrogênio formada entre o H fenólico e o íon carboxilato (figura 3.7 B).

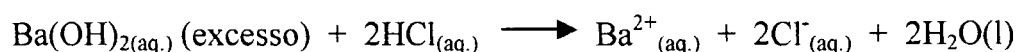
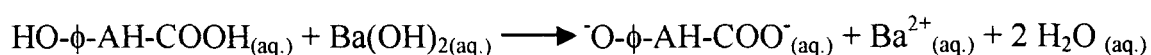
FIGURA 3.7 – MOLÉCULA DO ÁCIDO SALICÍLICO E DO ÂNION SALICILATO.



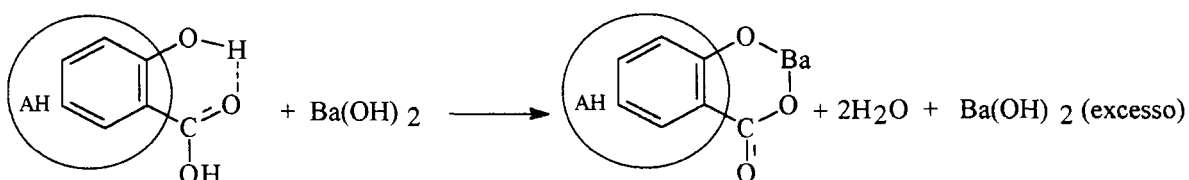
De posse do número de milimols de $\text{Ba}(\text{OH})_2$ não consumidos, e com o auxílio da equação abaixo, determinava-se o número de $\text{mmol H}^+ \text{ g}^{-1} \text{ AH}$, dito como ser a acidez total da amostra.

$$\frac{\text{N}^\circ \text{ mmol H}^+ \text{ g}^{-1} \text{ AH} = (\text{volume HCl do branco} - \text{volume HCl da amostra}) \times n^\circ \text{ mol L}^{-1} \text{ HCl} \times 1000}{\text{Peso da amostra de AH(mg)}}$$

Reações para dosagem da acidez total:



AH = Ácido húmico.



3.2.1.2.3.2. Acidez parcial (carboxílica -COOH)

A massa de AH (~25 mg) foi agitada, por 24 horas, em uma solução com excesso de $\text{Ca}(\text{OAc})_2$. Os grupos ácidos mais fortes do AH, aos quais denominamos de acidez carboxílica, são determinados deste modo. O ácido acético liberado foi então titulado com solução de $\text{NaOH } 0.1 \text{ mol.L}^{-1}$, padronizada a 4 algarismos significativos. Os procedimentos para a titulação a seguir são os mesmos que os utilizados para a determinação da acidez total.

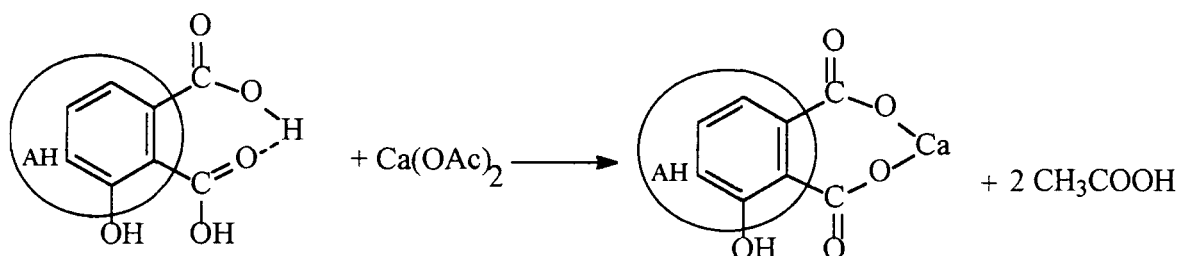
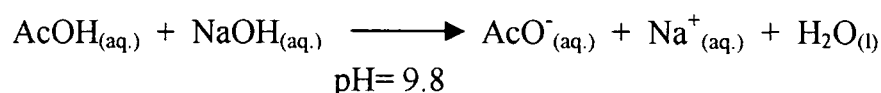
Adicionou-se a um frasco de 300 mL de polietileno, cerca de 25 mg de amostra de AH, exatamente pesadas, fechado com septo conforme descrito na seção anterior, juntamente com 10 mL de solução de $\text{Ca}(\text{OAc})_2 0.1 \text{ mol.L}^{-1}$ e 40 mL de água destilada

livre de CO_2 . O frasco foi então submetido à atmosfera de argônio e agitado por 24 horas à temperatura ambiente. Uma titulação de controle foi feita simultaneamente, sem a amostra de AH. Após esse período, deixou-se a mistura reacional em repouso por 1 h. A seguir foram retiradas duas alíquotas de 20 mL da solução e transferidas, uma de cada vez, para uma célula eletroquímica e titulada potenciometricamente, com a solução de NaOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ padronizada, até pH 9.8. O processo de retirada e transferência foi exatamente o mesmo utilizado na acidez total. Cada milimol de H^+ titulado da solução de ácido acético formado é proveniente de grupos carboxílicos da amostra.

Com o valor obtido pela titulação e com o auxílio da equação acima, determinou-se o número de milimols de H^+ carboxílicos presentes na amostra. Os cálculos foram feitos utilizando-se a equação:

$$\frac{N^0 \text{ mmol. H}^+ \text{ g}^{-1} \text{ AH} = (V. \text{ da base amostra} - V. \text{ da base para o branco}) \times n^0 \text{ mol L}^{-1} \text{ da base} \times 1000}{\text{Massa da amostra de AH (mg)}}$$

Reações envolvidas na dosagem da acidez carboxílica;



3.2.1.2.3.3. Determinação de Acidez Fenólica (AOH).

A acidez fenólica (AOH) é determinada pela diferença entre a acidez total (AT) e a acidez carboxílica (AC): $AOH = AT - AC$.

Durante a adição da solução de $Ba(OH)_2$ padronizada e a titulação, a mistura reacional não deve ficar em exposição ao ar, devido ao consumo de $Ba(OH)_2$, formando $BaCO_3$, pela reação com o CO_2 do ar. Procura-se evitar o problema, tendo-se o máximo de cuidado para não expor a mistura reacional ao ar. Além disso, faz-se o teste do controle, nas mesmas condições que a análise da amostra, para se subtrair, do valor final, a quantidade de $Ba(OH)_2$ gasta em neutralizar o H_2CO_3 formado na reação entre o solvente água e CO_2 do ar que tenha entrado no sistema. Por outro lado, faz-se também um teste positivo, usando-se o ácido salicílico como substância modelo de grupos ácidos, carboxílico e fenólico, dos AH.

3.3. DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE DE OXIDAÇÃO DOS AH

A capacidade de oxidação [67,68] das amostras de AH (mmol de carga do AH transferida para o oxidante, por unidade de massa), sob atmosfera de argônio, em tampão de borax (pH 9) foi determinada na temperatura ambiente através de titulação com solução de $K_3[Fe(CN)_6]$, seguindo-se as recomendações de Helburn and MacCarthy [51]. 20 mL de suspensão de amostras de AH na solução tampão, na razão de 200 mg L^{-1} , foram adicionadas a uma célula de titulação eletroquímica de 50 mL de capacidade, dotada de eletrodos de epoxi-grafite, ou platina (indicador) e $Ag/AgCl$ (referência). Sob a atmosfera de argônio, 10 alíquotas de solução de ferricianeto de potássio $10 \text{ } \mu\text{L}$ foram adicionadas usando-se uma seringa automática, SOCOREX, com capacidade para $100 \text{ } \mu\text{L}$. Depois da adição de cada alíquota, e que a variação da voltagem da célula não era maior que $2,0 \text{ mV min}^{-1}$, a voltagem era registrada. Um gráfico era feito usando-se os 10 pontos de voltagens e os respectivos logaritmos da concentração de $K_3[Fe(CN)_6]$ para

cada ponto. Depois de 12 h, sob agitação e atmosfera de argônio, a leitura final da voltagem da célula era feita. A diferença entre a voltagem do último ponto do gráfico e a obtida depois de 12 h era usada para se determinar a quantidade de mols de $K_3[Fe(CN)_6]$ gasta para oxidar a massa específica de amostra de AH.

A partir da curva de calibração [28, 68], a capacidade de oxidação é determinada utilizando-se uma forma modificada da equação de Nernst:

$$E = E^0 + \frac{2,303RT}{nF} \log \left\{ \frac{[Fe(CN)_6]^{3-}}{[Fe(CN)_6]^{4-}} \right\} \quad (14)$$

Durante a fase de titulação, ou seja, fase da adição do ferrocianeto de potássio, que não é consumido instantaneamente para oxidar funções do AH, o potencial do sistema cresce devido ao aumento da relação, $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$. A equação redox fundamental que ocorre durante as 12 horas de reação correspondente a capacidade de oxidação do AH é:

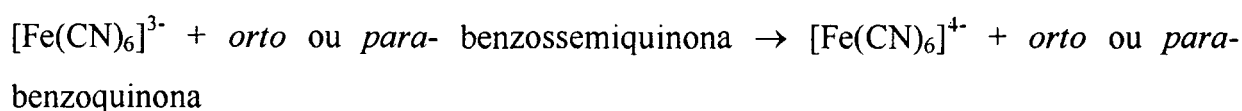
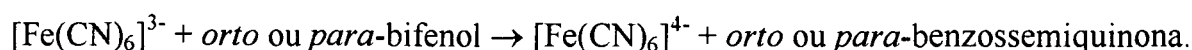
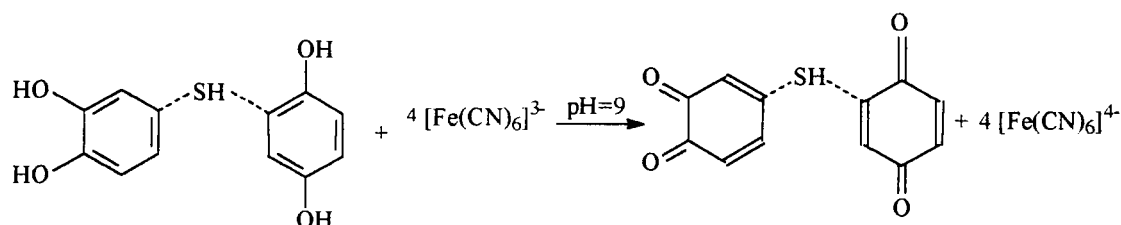
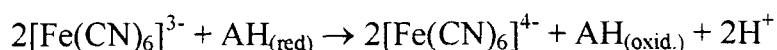


FIGURA 3.8 – ESQUEMA DA EQUAÇÃO REDOX



Abaixo são dados detalhes do processo eletroquímico envolvido na oxidação de grupos funcionais do AH pelo hexacianoferrato (III) [73]:



A energia livre trocada na reação é

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{\{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}\}^2 \cdot [\text{AH}_{\text{oxid}}] \cdot [\text{H}^+]^2}{\{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}\}^2 \cdot [\text{AH}_{\text{red}}]}$$

Como;

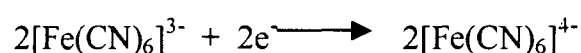
$$\Delta G = -n.F.E$$

$$\left\{ \begin{array}{l} n = \text{número de elétrons transmitidos por molécula de AH oxidado.} \\ F = \text{constante de Faraday.} \\ E = \text{força eletromotriz (emf) da célula.} \end{array} \right.$$

Portanto;

$$-n.F.E = -n.FE^0 + RT \ln \frac{\{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}\}^2 \cdot [\text{AH}_{\text{oxid}}] \cdot [\text{H}^+]^2}{\{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}\}^2 \cdot [\text{AH}_{\text{red}}]}$$

onde E^0 é o potencial padrão da reação eletroquímica envolvida. No presente caso, as meias - reações correspondentes aos pares $\text{AH}_{\text{oxid}}/\text{AH}_{\text{red}}$ e $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, são:



Na reação ocorre a transferência de dois elétrons por molécula de difenol, (*o* e *p*)

$$-2.F.E = -2.FE^0 + RT \ln \frac{\{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}\}^2 \cdot [\text{AH}_{\text{oxid}}] \cdot [\text{H}^+]^2}{\{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}\}^2 \cdot [\text{AH}_{\text{red}}]}$$

Dividindo por 2F e rearranjando:

$$E^0 = E + \frac{RT}{2F} \ln \frac{\{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}\}^2 \cdot [\text{AH}_{\text{oxid}}] \cdot [\text{H}^+]^2}{\{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}\}^2 \cdot [\text{AH}_{\text{red}}]}$$

Transformando-se logaritmo neperiano em logaritmo decimal, tem-se,

$$E^o = E + \frac{2,303RT}{2F} \log \frac{\{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}\}^2}{\{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}\}^2} \cdot \frac{[\text{AH}_{\text{oxid}}]}{[\text{AH}_{\text{red}}]} \cdot [\text{H}^+]^2$$

Separando-se a expressão logaritmica nos componentes correspondentes aos diferentes sistemas de eletrodos, tem-se,

$$E^o = E + \frac{2,303RT}{2F} \log \frac{\{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}\}^2}{\{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}\}^2} + \frac{2,303RT}{2F} \log \frac{[\text{AH}_{\text{oxid}}]}{[\text{AH}_{\text{red}}]} + \frac{2,303RT}{2F} \log [\text{H}^+]^2$$

Portanto,

$$E^o = E + \frac{2,303RT}{F} \log \frac{\{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}\}}{\{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}\}} + \frac{2,303RT}{2F} \log \frac{[\text{AH}_{\text{oxid}}]}{[\text{AH}_{\text{red}}]} + \frac{2,303RT}{F} \log [\text{H}^+]$$

Substituindo os valores de R, T e F a 25 °C, obtém-se,

$$\frac{2,303RT}{F} = 0,059V$$

Substituindo-se, $-\log [\text{H}^+] = \text{pH}$, tem-se,

$$E^o = E + 0,059 \log \frac{\{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}\}}{\{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}\}} + \frac{0,059}{2} \log \frac{[\text{AH}_{\text{oxid}}]}{[\text{AH}_{\text{red}}]} - 0,059 \text{ pH}$$

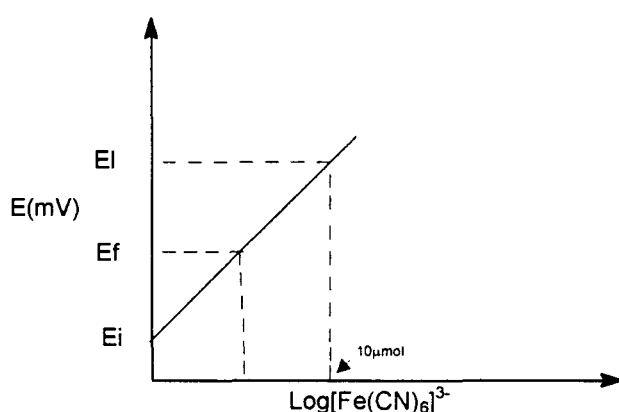
Admitindo-se que o AH_{oxid} e AH_{red} estão em suspensão, portanto não dissolvidos e constituindo uma outra fase do sistema, podemos atribuir-lhes atividade igual a 1. Assim,

o terceiro termo do membro da direita da equação fica igual a zero. Como a titulação é feita em tampão de pH = 9, e rearranjando-se a equação tem-se,

$$-E = -E^o + 0,059 \log \frac{\{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}\}}{\{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}\}} - 0,45$$

$$E = E^o + 0,059 \log \frac{\{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}\}}{\{[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}\}} + 0,45$$

FIGURA 3. 9 - CURVA DE TITULAÇÃO DA CAPACIDADE DE OXIDAÇÃO



Do gráfico acima, e das equações anteriormente apresentadas, preparou-se a equação de Nernst adaptada ao método de determinação da capacidade de oxidação. Nela são feitas as seguintes considerações: como a reação eletroquímica é lenta devido a dificuldade dos íons ferricianetos encontrarem os grupos difenóis da estrutura do AH, $\log[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} \approx \log[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} \approx \log(n)$. Fazendo-se, $(E - 0,45)$ como o potencial lido, E_i como igual a E^o , $0,059 = B$, n = número de μmols de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ no ponto da curva correspondente a E_i , ou seja, $10 \mu\text{mols}$ de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, n^* = número de μmols de $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ correspondente a E_f , tem-se;

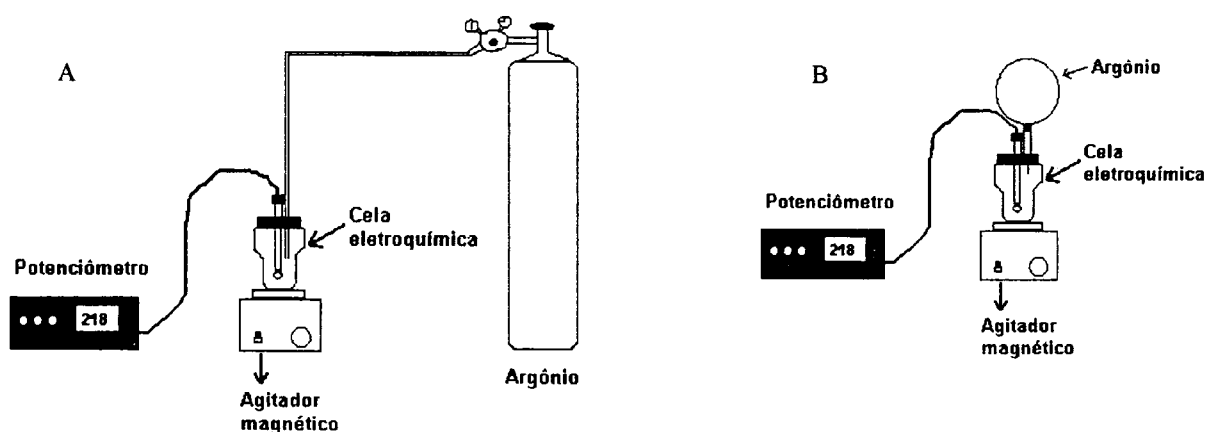
$$E_i = E_i + B \log(n); \quad E_f = E_i + B \log(n^*) \quad (15)$$

$$\log(n) = \frac{E_i - E_f}{B}; \quad n = 10^{\frac{E_i - E_f}{B}}; \quad \log(n^*) = \frac{E_f - E_i}{B}; \quad n^* = 10^{\frac{E_f - E_i}{B}}$$

$$\Delta n = n - n^*$$

B é a inclinação da reta obtida no gráfico; $\log(n)$ = logaritmo do número de μmols de hexacianoferrato III, ou seja 10 μmols ; n^* = número de μmols de hexacianoferrato III que não reagiu; Δn = número de μmols de hexacianoferrato III que foi consumido para oxidar os grupos *o*- e *p*-bifenois do AH. Conhecendo-se este número determina-se a seguir o número de mmols de carga transferidos para o composto oxidante, por grama de AH.

FIGURA 3.10 - A - APARELHAGEM DA CAPACIDADE DE OXIDAÇÃO. B - APARELHAGEM DA CAPACIDADE DE OXIDAÇÃO COM BALÃO DE ARGÔNIO.



3.4. ANÁLISE ELEMENTAR (C, H, N, S).

O equipamento utilizado foi o Fisons mod. EA 1108 CHNS. As amostras foram pesadas com precisão de 1 μg (1×10^{-6} g) dentro de uma pequena cápsula de estanho. Essa cápsula, contendo a amostra, foi para um tubo reator de quartzo, preenchido com um oxidante e um redutor, que estava aproximadamente a uma temperatura de 1000 $^{\circ}\text{C}$, sendo

então injetado oxigênio puro, o que eleva a temperatura para 1800 °C. Esse processo é chamado de combustão "flash". Por esse tubo reator passa uma corrente de hélio que arrasta os gases resultantes da combustão. Se tudo estiver correto todo o carbono vai a CO₂, todo nitrogênio vai a N₂, todo hidrogênio vai a H₂O e todo enxofre vai a SO₂, que são levados até um cromatógrafo gasoso com uma coluna empacotada com Porapak, que separa os gases e estes são detectados com um detector de condutividade térmica. Gerado o cromatograma, os picos foram integrados e, com base em suas áreas e as geradas em curvas de calibrações obtidas com padrões certificados foi calculado o resultado. Existem equipamentos que utilizam infravermelho ao invés de cromatógrafo.

3.5. ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL E TERMOGRAVIMETRIA.

As curvas TG e DTA foram obtidas por análise térmica simultânea, em equipamento NETZACH modelo STA 409, utilizando-se velocidade de aquecimento de 8 °C min⁻¹, sob atmosfera dinâmica de oxigênio e nitrogênio, com vazão de gás da ordem de 100 mL min⁻¹, sob pressão atmosférica. As massas das amostras variaram de 45 mg a 54 mg. A temperatura máxima foi de 1000 °C, em suporte de amostra de alumina.

3.6. ANÁLISES POR ESPECTROFOTOMETRIA DE FTIR

As análises por espectrofotometria de FTIR, cujos espectros foram obtidos em pastilhas de KBr a 1%, foram feitas com o auxílio de espectrofotômetro Bomem FTIR, série MB.

3.7. ANÁLISES POR ESPECTROFOTOMETRIA DE UV-VIS

Para o registro de espectros eletrônicos na região do UV-VIS dos AH obtidos, foi utilizado espectrofotômetro Shimadzu UV-2401 PC, com os espectros sendo obtidos de

solução de 3 mg de AH em 10 mL de solução de NaHCO_3 $0,05 \text{ mol L}^{-1}$ ($\text{pH} = 8,3$), ou com as amostras sólidas. Para a obtenção dos espectros com as amostras de AH no estado sólido, equipava-se o espectrofotômetro Shimadzu UV-2401PC com o acessório, esfera de integração, de número de catálogo, 240-52454-01. As razões E_2/E_4 e E_4/E_6 , para cada amostra, foram calculadas dividindo-se a absorbância (amostras em solução) em 270 nm pela de 407 nm e 465 nm pela de 665 nm, respectivamente. Para os espectros das amostras sólidas foram utilizadas as intensidades dos logaritmos dos inversos das reflexões, $\log 1/R$, também em 270 nm pela de 407 nm e 465 nm pela de 665 nm [74, 75].

3.8. ANÁLISES POR RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA

Os espectros de EPR foram registrados conforme citado no item 4.7.

Para muitos experimentos de EPR, o sucesso na interpretação dos dados requer preciso conhecimento da magnitude das condições experimentais aplicadas. Por exemplo, é essencial conhecer-se o preciso valor da grandeza do campo magnético das microondas aplicadas e da amplitude de modulação do campo magnético de modo a se obter simulações quantitativas da saturação do espectro ou da medida do tempo de relaxação spin-rede. Para se obter com precisão esses dados procedem-se a calibração do espectrômetro de EPR lançando-se mão de padrões. As amostras padrões são úteis para se testar a performance do sistema, calibração do espectrômetro e medidas quantitativas de concentrações. Idealmente a amostra padrão deverá ser estável, possuir a espécie paramagnética por longo período de tempo, ser facilmente preparada sob métodos controlados e consistentes, e deveriam ser plenamente caracterizadas com respeito a todos os parâmetros espectroscópicos tais como tempos de relaxação, e estruturas finas e hiperfinas. Além disso, a linha de ressonância deveria ser fina e preferivelmente homogênea. Infelizmente, a amostra padrão universal não foi encontrada ainda. Muitos padrões têm sido sugeridos e cada um tem o seu mérito particular. Dentre os mais comuns estão os de amostras de pitch (asfalto) de baixa e de alta concentração, em solvente sólido

de KCl. O pitch em KCl emergiu como um padrão por causa do seu sinal de radical livre de longa vida e baixa perda dielétrica. Devido a sua longa vida ele é perfeito para se testar, de tempos em tempos, a sensibilidade do espectrômetro. É preparado pela companhia Bruker, por adição do pitch a KCl em pó, e o material é cuidadosamente misturado, mecanicamente até se obter uma amostra homogênea. Depois de misturada, a amostra é aquecida e bombeada para dentro de um tubo de quartzo, sob vácuo. O pitch é preparado em duas concentrações: o “strong pitch” é 0,11% de pitch em KCl, e o “weak pitch” que é 0,0003% de pitch em KCl. Para corrigir a concentração, cada amostra de weak pitch é comparada com um padrão e recebe um fator de correção. A largura de linha de pico a pico, ΔH_{pp} , é tipicamente de 1,7 G, com um fator g de 2,0028. Esta pequena largura de linha torna o pitch adequado para calibração da amplitude de modulação. As amostras de weak pitch da Bruker têm uma concentração nominal de 10^{13} spins cm^{-1} de tubo de quartzo de 3 mm de diâmetro interno. As amostras são calibradas e a correção do fator é escrita no tubo através de um rótulo. No caso do espectrômetro do DQ/UFPR este fator para a amostra weak pitch é de $1,22 \pm 5\%$. Assim, o valor real é de $1,22 \pm 5\% \times 10^{13}$ spins cm^{-1} .

A quantificação do número de spins por grama de AH (n° spins g^{-1}) foi feita com o auxílio da amostra padrão de “weak pitch”, fornecida pela Companhia Bruker, que possui a concentração dada acima. Procura-se centrar na mesma posição dentro da cavidade do espectrômetro, um de cada vez, tanto o tubo da amostra, quanto do padrão, que devem possuir o mesmo diâmetro interno. A amostra é pesada dentro do tubo e sua altura é medida. A quantidade de spins por centímetro de tubo (S) foi obtida com o auxílio da equação, que relaciona os sinais levando em consideração a intensidade do sinal (I), a amplitude de modulação (A), a largura de linha (ΔH_{pp}) e o ganho do equipamento (G), e que é representada abaixo novamente.

$$S_S = S_R \left[\frac{I_S A_R (\Delta H_{pp_S})^2 G_R}{I_R A_S (\Delta H_{pp_R})^2 G_S} \right]$$

onde, o sub-índice S refere-se a amostra e R refere-se ao padrão. Tendo sido determinado S_S da amostra de AH por centímetro de tubo, e sabendo-se a massa de AH em gramas por centímetro de tubo faz-se a transformação:

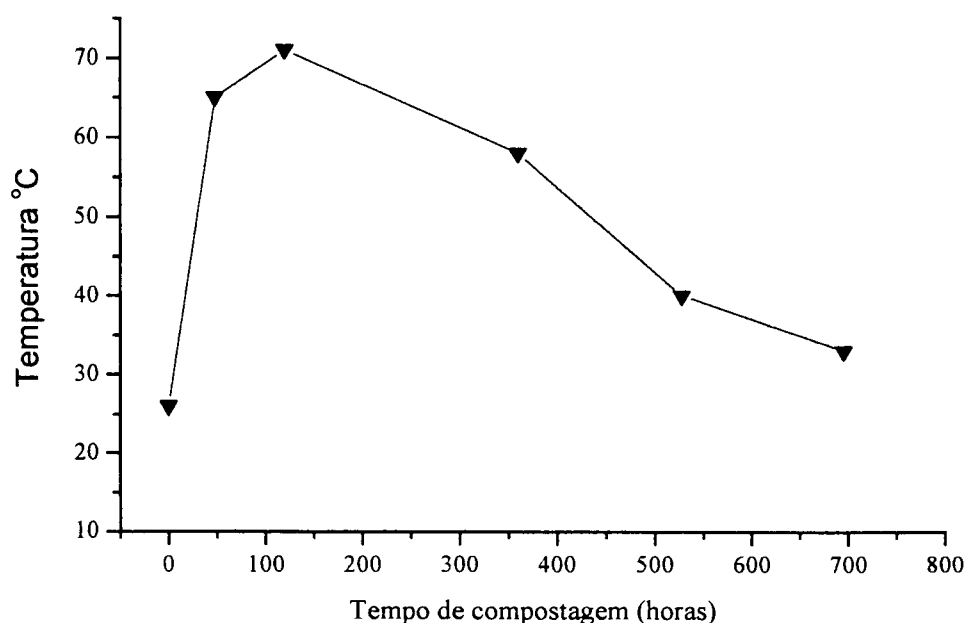
$$n^{\circ} spins g^{-1} AH = S_R padra\tilde{o} / S_S g cm^{-1} AH \quad \text{Eq. 2}$$

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. VARIAÇÕES DA TEMPERATURA COM A COMPOSTAGEM

A figura 4.1 apresenta a variação da temperatura de compostagem para as amostras de ácido húmico, ao longo dos 29 dias da compostagem, de AHA0 a AHA5. Do início, amostra A0, até a amostra A1, aos 2 dias, o processo passou da fase mesofílica, onde atuam fungos, bactérias e actinomicetos, para a fase termofílica, onde atuam mais vigorosamente actinomicetos e bactérias. Neste período de 2 dias a temperatura passou de 26 °C para 65 °C. Da amostra A1, aos 2 dias, para a amostra A2, aos 8 dias, a temperatura subiu mais lentamente, até o máximo de 70 °C. Aos 15 dias de compostagem, amostra A3, o composto passou do reator para o pátio da fábrica, onde passou a ser revolvido, periodicamente, com auxílio de trator.

FIGURA 4. 1 – VARIAÇÕES DA TEMPERATURA COM A COMPOSTAGEM.



Neste período a temperatura diminuiu constantemente até próximo da temperatura ambiente, e foram coletadas as amostras A4, aos 22 dias de compostagem, e A5 aos 29 dias.

4.2. ANÁLISES QUÍMICAS PARA LODO BIOLÓGICO

As análises químicas para o lodo biológico da Iguaçu Celulose e Papel S/A foram feitas pelo Instituto de tecnologia de Paraná (Tecpar). E apresentaram os resultados abaixo.

TABELA 1 ANÁLISES QUÍMICAS PARA O LODO DA IGUAÇU CELULOSE E PAPEL S/A.

| Análises Químicas para Lodo | |
|------------------------------------|---------|
| Nitrogênio total g/100g | 0,87 |
| Fósforo total g/100g | 0,13 |
| Potássio (K ₂ O) g/100g | 0,042 |
| Cálcio g/100g | 0,025 |
| Magnésio g/100g | 0,015 |
| Zinco g/100g | 0,0062 |
| Ferro g/100g | 0,020 |
| Manganês g/100g | 0,0026 |
| Cobre g/100g | 0,00016 |
| Carbono total g/100g | 6,30 |
| Relação C/N | 7/1 |

4.3. ANÁLISE ELEMENTAR

Segundo Rashid et al (1971) [76] dependendo da fonte da matéria orgânica (MO), o grau de humificação, a massa molar e as condições ambientais, a composição elementar das substâncias húmicas (SH) pode variar consideravelmente.

Ao contrário do que ocorre em síntese, ou análises químicas comuns, onde a análise elementar é utilizada para se estabelecer composição molecular, em química de SH, a análise elementar é importante para se ter idéia do tipo de estrutura e funções orgânicas das moléculas que compõem as SH de diferentes ambientes, ou diferentes graus de maturação.

Neste trabalho, as percentagens de C e H diminuem e depois aumentam durante a compostagem. As percentagens de C são sempre menores, e as de H sempre maiores que as médias encontradas para AH de solos. As percentagens relativas de N oscilam em média acima de 4%, e são sempre maiores que aquelas encontradas para AH de solos. As percentagens de S diminuem e as percentagens de O aumentam e depois diminuem, com o desenvolvimento da compostagem, e são sempre menores que as encontradas para a média dos AH de solos. Os valores das razões atômicas N/C, outro dado típico de química de SH, mantêm-se constantes, durante o processo de compostagem, e maiores que as médias para AH de solos. Elas têm sido usadas para identificar a fonte da matéria orgânica. Razões N/C mais elevadas indicam estruturas orgânicas mais alifáticas e proteináceas [77]. Razões H/C altas, como no caso deste trabalho, indicam também estruturas mais alifáticas. As razões O/C aumentam e diminuem de valor no decorrer da compostagem, indicando processos oxidativos mais fortes no início da compostagem. A amostra AH05 possui a mais alta razão H/C e a segunda mais baixa razão O/C, sugerindo estruturas orgânicas mais reduzidas do que as amostras iniciais. A tabela 2 traz os resultados das análises de CHNS e suas respectivas razões.

TABELA 2 ANÁLISE ELEMENTAR DOS AH (C,H,N,S), E RELAÇÕES H/C, N/C, O/C.

| <i>Amostra</i> | <i>%C</i> | <i>%H</i> | <i>%N</i> | <i>%S</i> | <i>%O</i> | <i>H/C</i> | <i>N/C</i> | <i>O/C</i> |
|----------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|------------|------------|------------|
| AHA0 | 52,72 | 6,04 | 4,14 | 7,84 | 29,26 | 1,37 | 0,07 | 0,42 |
| AHA1 | 50,55 | 5,86 | 4,50 | 6,38 | 32,71 | 1,39 | 0,07 | 0,48 |
| AHA2 | 48,98 | 5,48 | 3,92 | 6,66 | 34,96 | 1,34 | 0,07 | 0,53 |
| AHA3 | 51,31 | 5,77 | 4,32 | 5,94 | 32,66 | 1,35 | 0,07 | 0,48 |
| AHA4 | 50,70 | 5,91 | 4,35 | 5,66 | 33,38 | 1,40 | 0,07 | 0,49 |
| AHA5 | 52,88 | 6,36 | 4,76 | 5,87 | 30,13 | 1,44 | 0,08 | 0,43 |
| Lodo | 47,57 | 5,59 | 4,15 | 7,33 | 35,36 | 1,41 | 0,07 | 0,56 |
| Serragem | 52,71 | 5,67 | 1,55 | - | 40,07 | 1,29 | 0,025 | 0,57 |
| AH solo | 56,5 | 4,8 | 3,2 | | 36,3 | 1 | 0,05 | 0,48 |

4.4. ESPECTROFOTOMETRIA DE INFRAVERMELHO.

Nos espectros normalizados de FTIR, utilizando-se o programa de computador MATLAB, (Figuras 4.2 e 4.3), todas as amostras de AH apresentaram uma banda larga e de grande intensidade centrada na região de 3400 cm^{-1} , atribuída ao estiramento O-H de grupos fenólicos e carboxílicos com ponte de hidrogênio. Todas as amostras apresentam bandas estreitas e de pequenas intensidades na região de 4000 a 3500 cm^{-1} correspondentes a estiramentos de O-H internos de estruturas de argilas. As intensidades destas bandas estreitas correlacionam-se com os teores de cinzas das amostras. Na figura 4.2, bandas a 2925 e a 2854 , atribuídas à deformação axial de CH alifático [78], variaram de intensidade durante o processo de compostagem. Ombros de absorção em 1710 e 1215 cm^{-1} , referentes a grupos carboxílicos, têm suas intensidades aumentadas, inicialmente e depois diminuídas (Figura 4.1). Olefinas, ou bandas de fragmentos olefínicos, podem também estar presentes e variando durante a compostagem como mostram as bandas nas regiões de 1650 e 913 cm^{-1} (Figura 4.2), atribuídas à deformação axial de -C=C- e deformação angular de -CH=CH_2 . Da mesma forma, as bandas na região de 1269 e 1030

cm^{-1} aumentaram de intensidade ao longo da compostagem. Estas bandas podem ser atribuídas a deformação axial assimétrica e simétrica, respectivamente, de C-O-C de alquil-aril-éteres ou carboidratos. Nota-se, em quase todos os espectros uma banda larga e pouco intensa em 2100 cm^{-1} , correspondente ao primeiro sobreton de bandas de estiramento -C-O- de carboidratos. Esta banda é pouco intensa na amostra A5, sugerindo que houve consumo de carboidratos durante o processo de compostagem. Aumento na intensidade da banda na região de 1515 cm^{-1} também pode ser observada e atribuída a presença de estruturas polipeptídicas [78]. A banda na região de 535 cm^{-1} aumentou de intensidade ao longo da compostagem e pode ser atribuída a oscilação torcional de NH_2 de aminas [79]. Na figura 4.3 vê-se os espectros de FTIR dos AH do lodo e da serragem utilizados na compostagem. Chama a atenção o relativamente alto teor de grupos carboxílicos apresentados pela amostra de serragem. As bandas em 1250 cm^{-1} , estiramento C-O, 1720 cm^{-1} , estiramento C=O e 2500 cm^{-1} , primeiro sobreton da banda de 1250 cm^{-1} , são bastante intensas e se destacam entre todas as amostras estudadas.

FIGURA 4. 2 - ÁREAS DOS CARBOXÍLICOS E CARBOXILATOS.

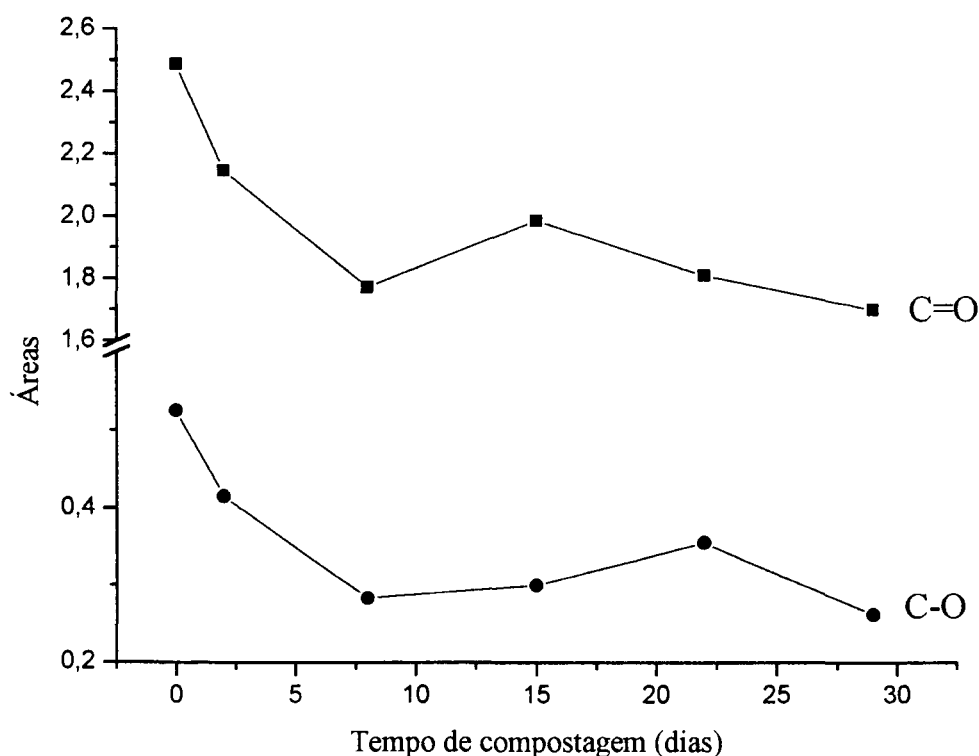


FIGURA 4.3 - ESPECTROS POR TRANSMITÂNCIA DE AMOSTRAS EM DIFERENTES DIAS DE COMPOSTAGEM (0, 2, 8, 15, 22 E 29 DIAS). FAIXA DE 400 A 4000 cm^{-1} .

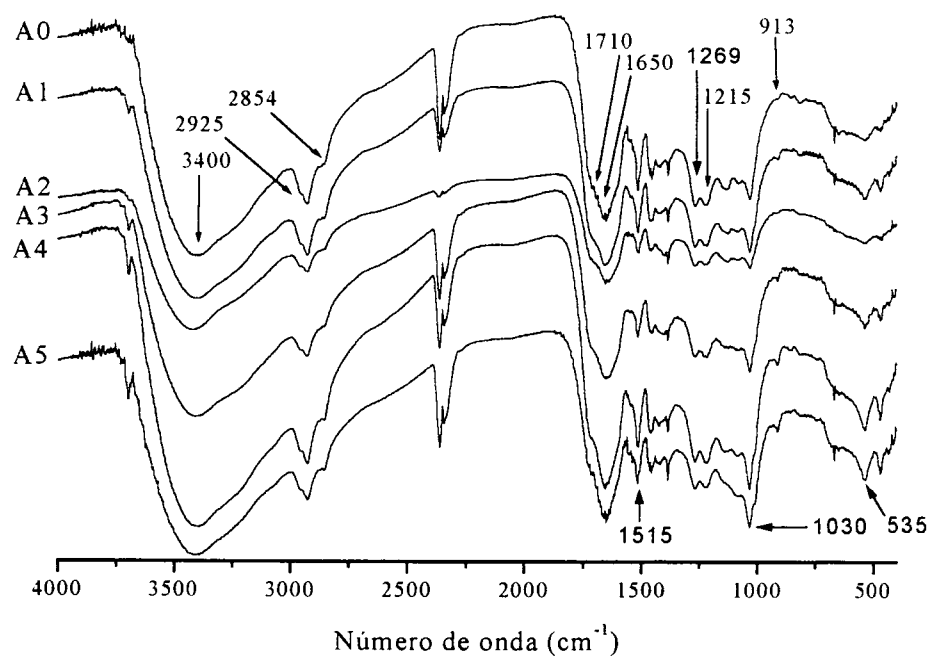
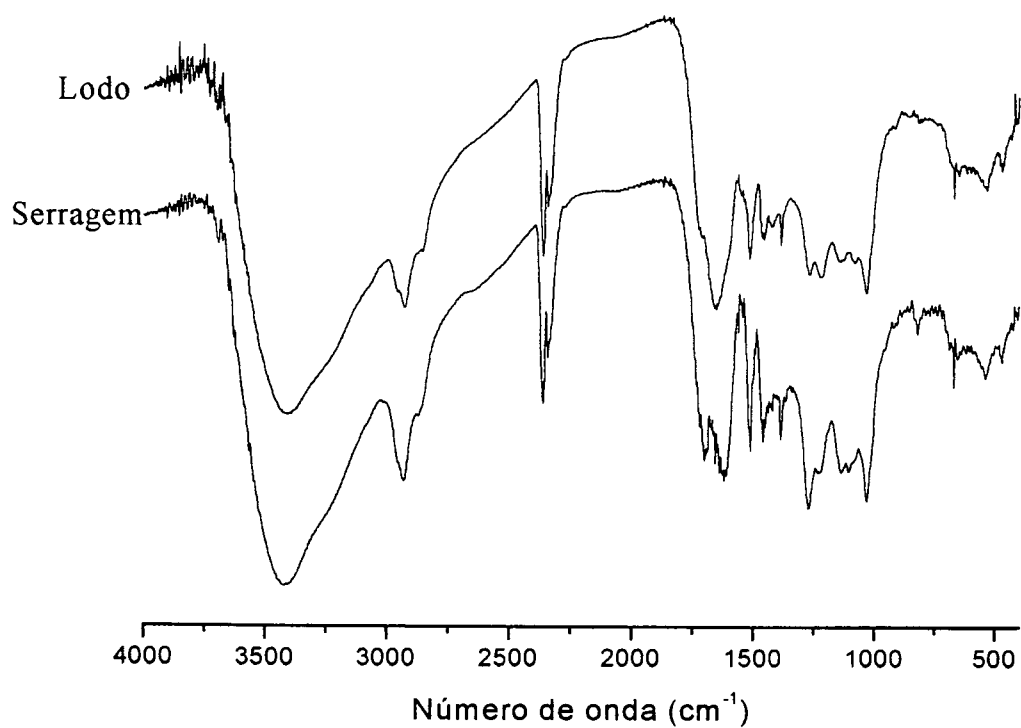


FIGURA 4.4 - ESPECTROS POR TRANSMITÂNCIA DE AMOSTRAS DE LODO E SERRAGEM. FAIXA DE 400 A 4000 cm^{-1} .



4.5. ESPECTROFOTOMETRIA DE ULTRAVIOLETA VISÍVEL (UV-VIS)

Os espectros de UV-VIS, em solução e no estado sólido estão mostrados na Fig. 4.5 e 4.6, respectivamente. Os espectros dos AH, das amostras obtidas nos diferentes dias de compostagem, do lodo e da serragem foram feitos em solução de tampão de bicarbonato de sódio (pH = 8,5) (Fig. 4.5), ou no estado sólido (Fig. 4.6). Apresentam variações constantes nas suas intensidades, típicas de SH. As razões E_2/E_4 (razão entre as absorbâncias em 270 nm e 407 nm) e E_4/E_6 (razão entre as absorbâncias em 465 e 665 nm) são apresentadas na tabela 3 e nos gráficos das figuras 4.7 e 4.8. As baixas razões E_4/E_6 estão diretamente relacionadas com o aumento da conjugação de ligações químicas simples e duplas e que nos AH de solos, ou sedimentos mais antigos, correspondem à condensação de grupos aromáticos. Nos AH novos aqui estudados, no entanto, podem representar também ligações químicas conjugadas em estruturas de grupos alifáticos insaturadas. Estudos mostraram que este dado independe da concentração de material húmico, mas varia para materiais obtidos de diferentes tipos de solos e sedimentos [80]. A diminuição da razão E_4/E_6 com o tempo de compostagem indica o aumento do número de cadeias orgânicas conjugadas durante o processo, é causado principalmente por processo de oxidação que leva a formação de grupos ricos em oxigênio (Fig. 4.7) [74]. No estado sólido, a razão E_4/E_6 é menor ainda porque, além do crescimento do número de ligações conjugadas, há a interação intermolecular própria de estado sólido (Fig. 4.7). A razão E_2/E_4 (razão entre as absorbâncias em 270 e 407 nm) tem sido um método para distinguir a origem da matéria orgânica (MO) em estudo (Fig.4.8).

FIGURA 4.5 – ESPECTROS POR ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (UV-VIS), AMOSTRAS EM SOLUÇÃO DE 0 (A0), 2 (A1), 8 (A2), 15 (A3), 22 (A4), 29 DIAS (A5), LODO E SERRAGEM.

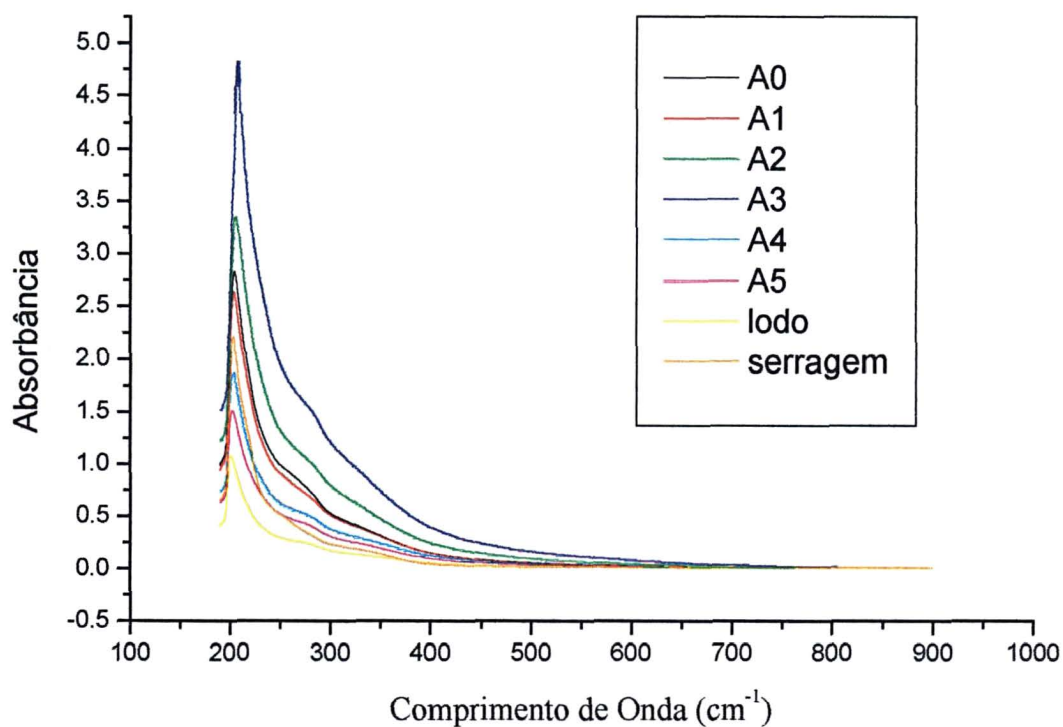
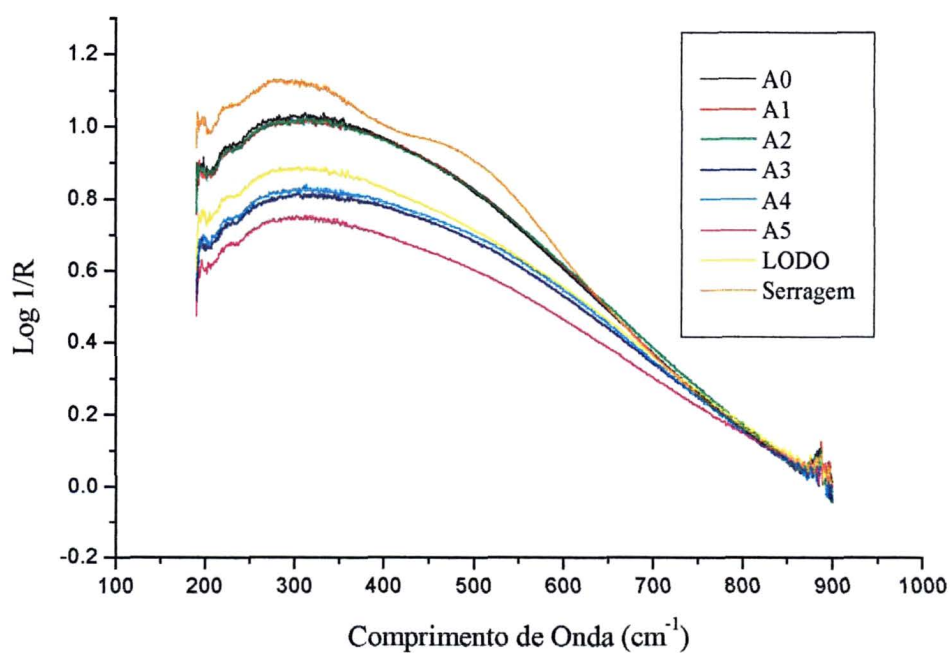


FIGURA 4.6 – ESPECTROS DE ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (UV-VIS) POR REFLETÂNCIA, DE 0 (A0), 2 (A1), 8 (A2), 15 (A3), 22 (A4), 29 DIAS (A5), LODO E SERRAGEM.



A baixa razão E_2/E_4 está relacionada com a maior participação de estruturas porfirínicas (absorção em 407 nm atribuída a banda Soret de porfirinas) com relação a estruturas de ligninas. As porfirinas metaladas nestas amostras são originárias do lodo biológico usado na compostagem, ou da síntese biológica, durante o processo de compostagem, por microorganismos do tipo actinomicetos (Fig. 4.8) [44].

A maior razão E_2/E_4 sugere a maior participação de plantas terrestres com altos níveis de estruturas de ligninas (absorção em 270 nm) [81]. Nas amostras estudadas neste trabalho, observou-se queda constante da razão E_2/E_4 durante o período de oxigenação, dentro do reator. Tal queda corresponde à diminuição do teor de ligninas e/ou formação de estruturas de porfirinas. Após este período, com o material no pátio da fábrica, o comportamento da razão E_2/E_4 inverte-se indicando o consumo de estruturas porfirínicas nesta fase do processo, e/ou, a formação de estrutura aromática não condensada ligada a funções oxigenadas (Fig. 4.8).

TABELA 3. RAZÕES E_4/E_6 E E_2/E_4 DAS AMOSTRAS EM SOLUÇÃO E POR REFLECTÂNCIA NORMALIZADAS.

| Amostra | E_4/E_6 reflectância | E_4/E_6 solução | E_2/E_4 reflectância | E_2/E_4 solução |
|----------|---------------------------|-------------------|---------------------------|-------------------|
| 0 | 1.95 | 5.38 | 1.05 | 6.21 |
| 2 | 1.98 | 5.38 | 1.05 | 5.66 |
| 8 | 1.91 | 5.08 | 1.05 | 4.95 |
| 15 | 1.74 | 4.81 | 1.02 | 4.50 |
| 22 | 1.68 | 4.83 | 1.03 | 5.03 |
| 29 | 1.76 | 4.70 | 1.06 | 5.14 |
| Lodo | 1.735 | 3.11 | 1.06 | 5.30 |
| Serragem | 2.136 | 4.25 | 1.12 | 10.22 |

FIGURA 4.7 - RAZÕES E_4/E_6 EM SOLUÇÃO (A) E EM REFLECTÂNCIA (B). CONDIÇÃO EXPERIMENTAL.

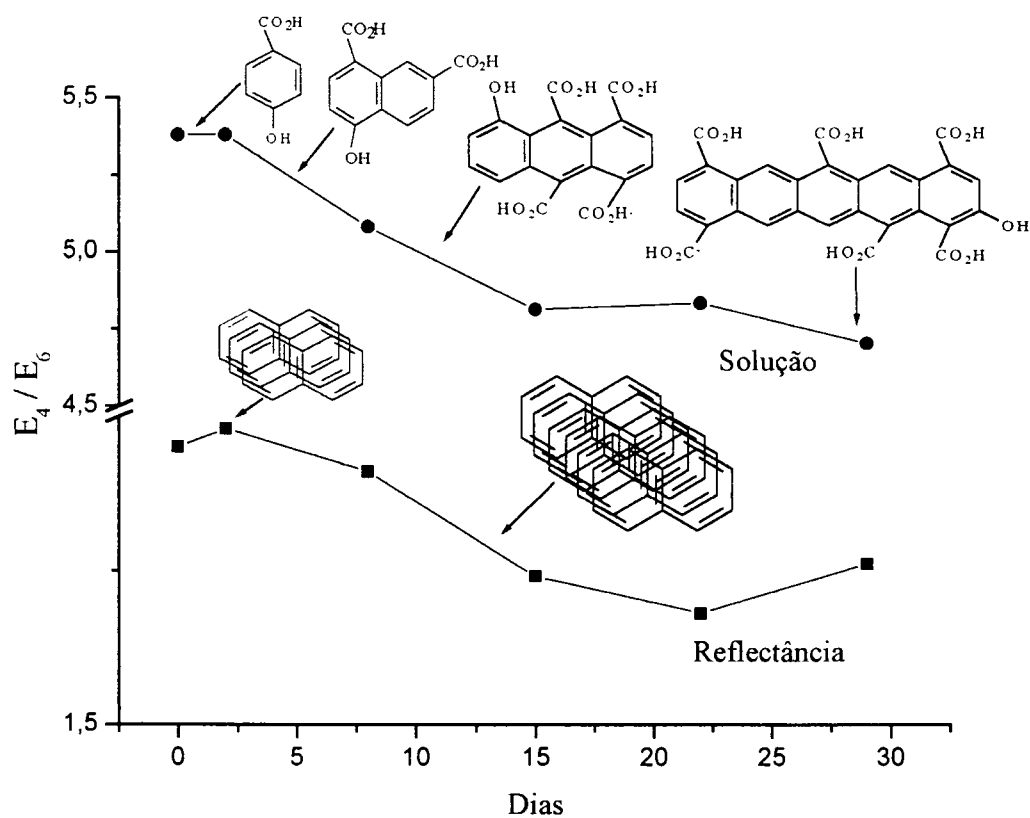
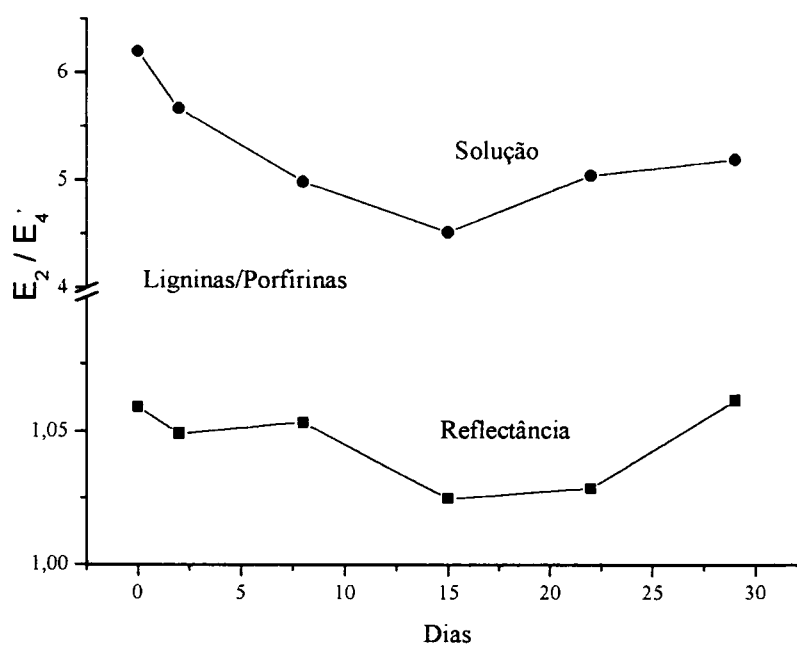


FIGURA 4.8 - RAZÕES E_2/E_4 EM SOLUÇÃO E EM REFLECTÂNCIA.



4.6. ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL E TERMOGRAVIMETRIA (DTA E TG).

Os compostos mostraram características de decomposição semelhantes nas análises termogravimétricas, perdendo massa gradualmente com o aumento da temperatura. Curvas de DTA de substâncias orgânicas apresentam picos exotérmicos e endotérmicos e são principalmente associados com combustão, decomposição, desidratação, sublimação, vaporização, fusão e transições de estado sólido. [82]

O estudo dos ácidos húmicos por análise térmica (TG e DTA) resultou em informações importantes para se conhecer mais sobre os ácidos húmicos extraídos dos compostos provenientes de lodo e serragem compostados em diferentes dias. Os teores de cinzas (tabela 4), por exemplo, quando determinados por análise térmica, podem vir acompanhados de algumas informações qualitativas como perda de água, descarbonatação e outras, impossíveis de serem obtidas no processo tradicional da simples combustão em estufa.

A primeira reação da degradação térmica, portanto, evidencia a evaporação de água residual, ou umidade. Desidratação endotérmica (100-200°C) [83], é observada pela análise de DTA dos AH das amostras do composto, de lodo e serragem figuras 4.9 a 4.16. Reações a baixas temperaturas (370°C), de ácidos húmicos tem sido atribuídas à eliminação e decomposição de estruturas alifáticas (incluindo celulose) e grupos funcionais (descarboxilação), e a altas temperaturas (acima de 400°C) a quebra de núcleos aromáticos. Os grupos fenólicos dos ácidos húmicos são mais resistentes ao calor que os grupos carboxílicos, mas ambos são eliminados em torno de 400°C, como nas reações exotérmicas entre 390 e 410°C que aparecem em todas as curvas de DTA como se pode observar nas figuras de 4.9 a 4.16.[84]

É sabido que, devido à ionização de grupos carboxílicos e, especialmente fenólicos, há aumento de estabilidade térmica das SH. Tem sido demonstrado que estruturas alifáticas, especialmente de cadeias carbônicas longas e compostos de

nitrogênio, também contribuem para algumas das reações térmicas acima de 400°C, como reações endotérmicas entre 440 e 490°C. [84]

O elevado teor de cinzas (Tabela 4) encontrado na amostra A5 (15,16%) deve estar associado com o processo de compostagem, pois com a emissão de CO₂ a 70°C diminui a percentagem de matéria orgânica, aumentando, conseqüentemente, o teor de cinzas.

Nas amostras de AH, A1, A3, A4, A5, e de lodo e serragem são observados picos endotérmicos entre 790 e 800°C, provenientes da perda de H⁺, e formação de óxidos de ferro e manganês. Em A0 e A2 estes picos não são observados.

TABELA 4. DADOS OBTIDOS NA ANÁLISE TÉRMICA DOS AH (TG).

| <i>Amostras de AH</i> | <i>Umidade (%)</i> | <i>Cinzas (%)</i> * | <i>MO (%)</i> * |
|-----------------------|--------------------|---------------------|-----------------|
| A0 | 9,06 | 3,29 | 96,71 |
| A1 | 10,28 | 8,09 | 91,91 |
| A2 | 7,22 | 5,27 | 94,73 |
| A3 | 9,65 | 11,91 | 88,09 |
| A4 | 9,12 | 11,88 | 88,12 |
| A5 | 6,10 | 15,16 | 84,84 |
| LODO | 11,00 | 8,68 | 91,32 |
| SERRAGEM | 9,15 | 5,06 | 94,94 |

* Valores calculados para amostra seca.

FIGURA 4.9 - CURVAS TG E DTA DO AH DO COMPOSTO A0.

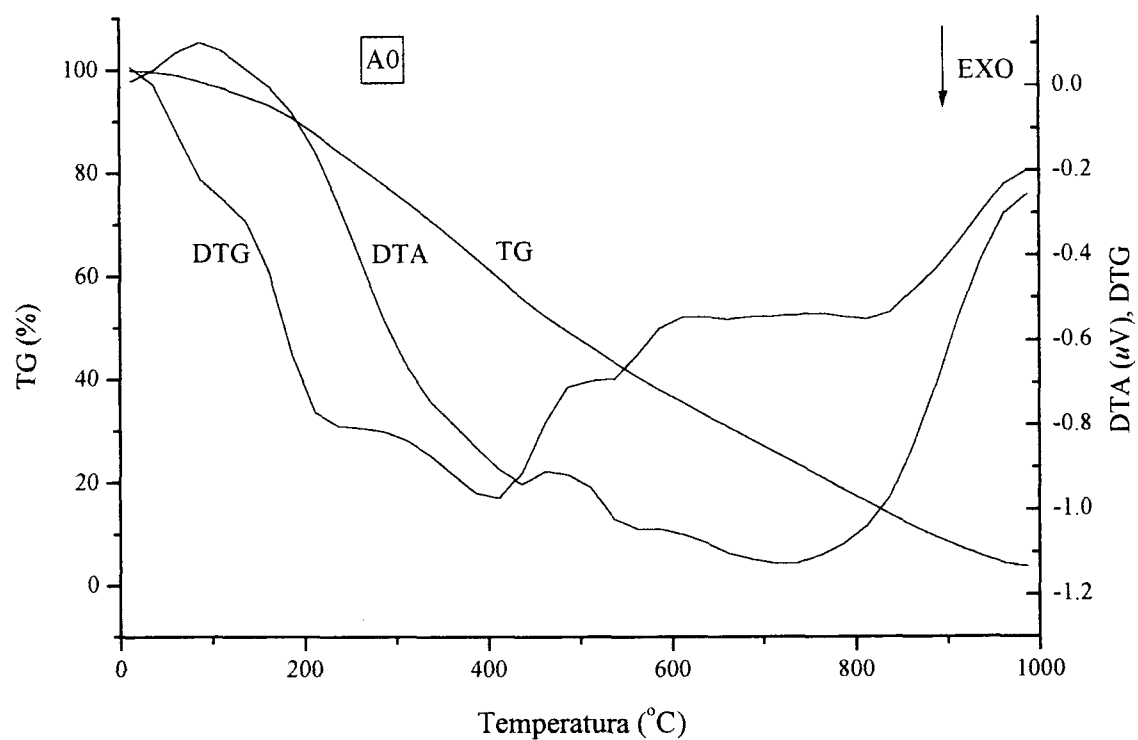


FIGURA 4.10 - CURVAS TG E DTA DO AH DO COMPOSTO A1.

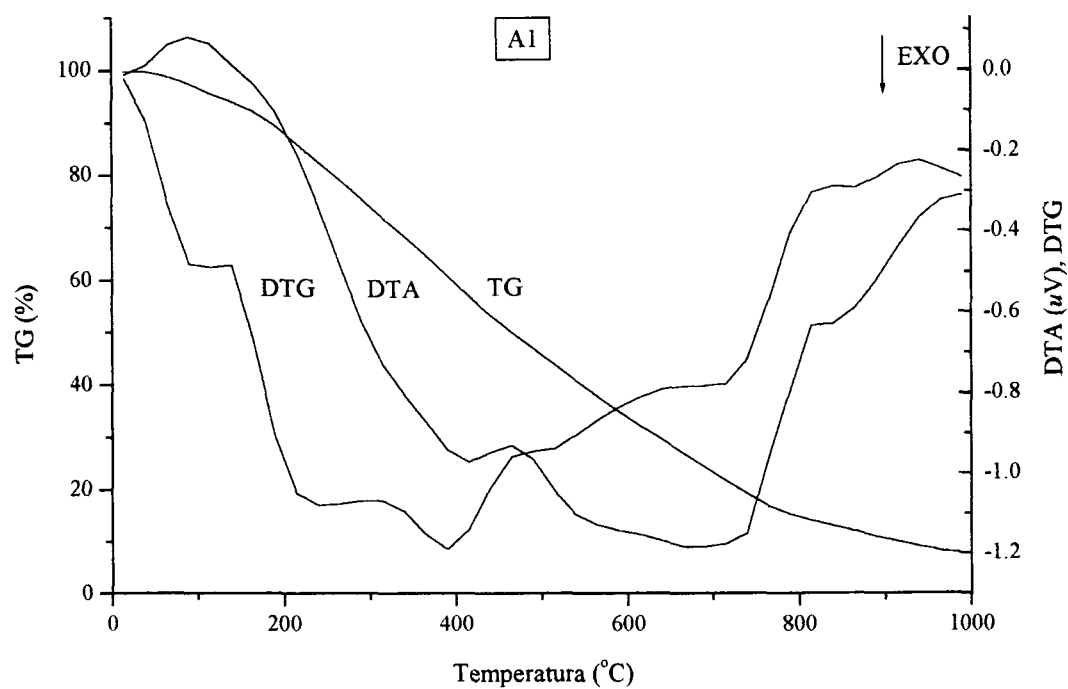


FIGURA 4.11 - CURVAS TG E DTA DO AH DO COMPOSTO A2.

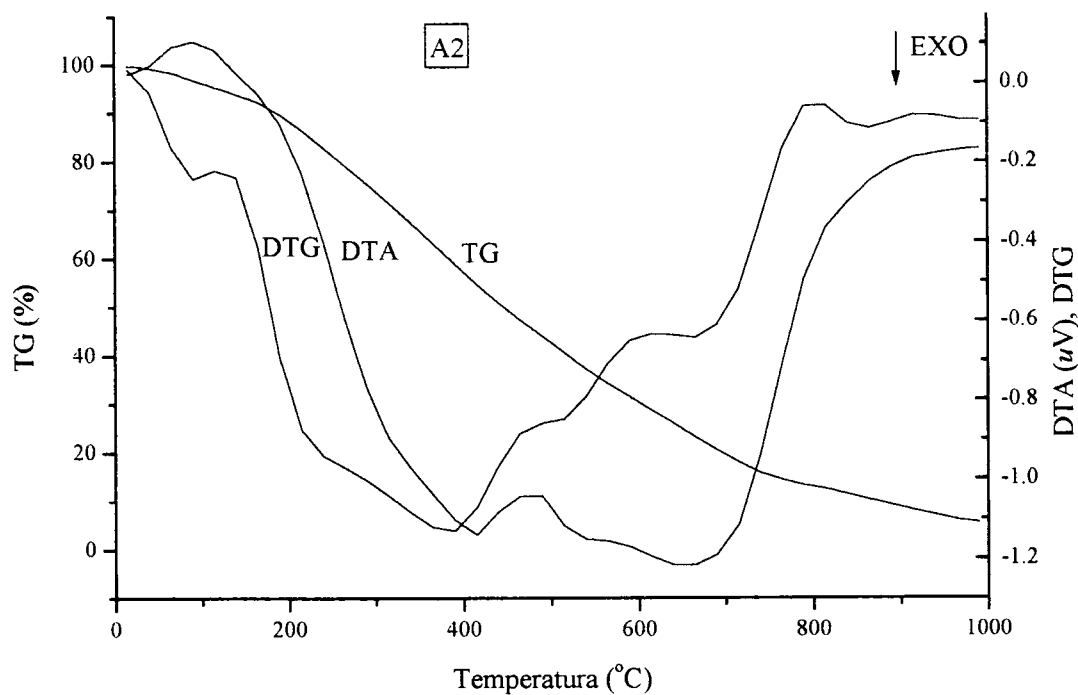


FIGURA 4.12 - CURVAS TG E DTA DO AH DO COMPOSTO A3.

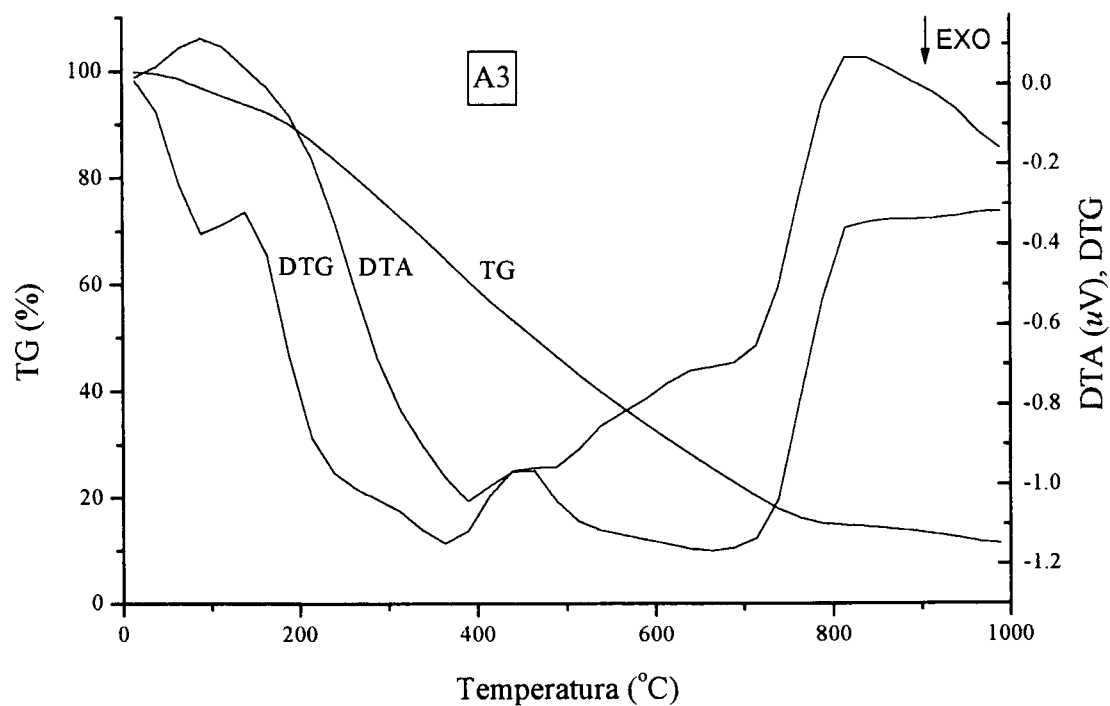


FIGURA 4.13 - CURVAS TG E DTA DO AH DO COMPOSTO A4.

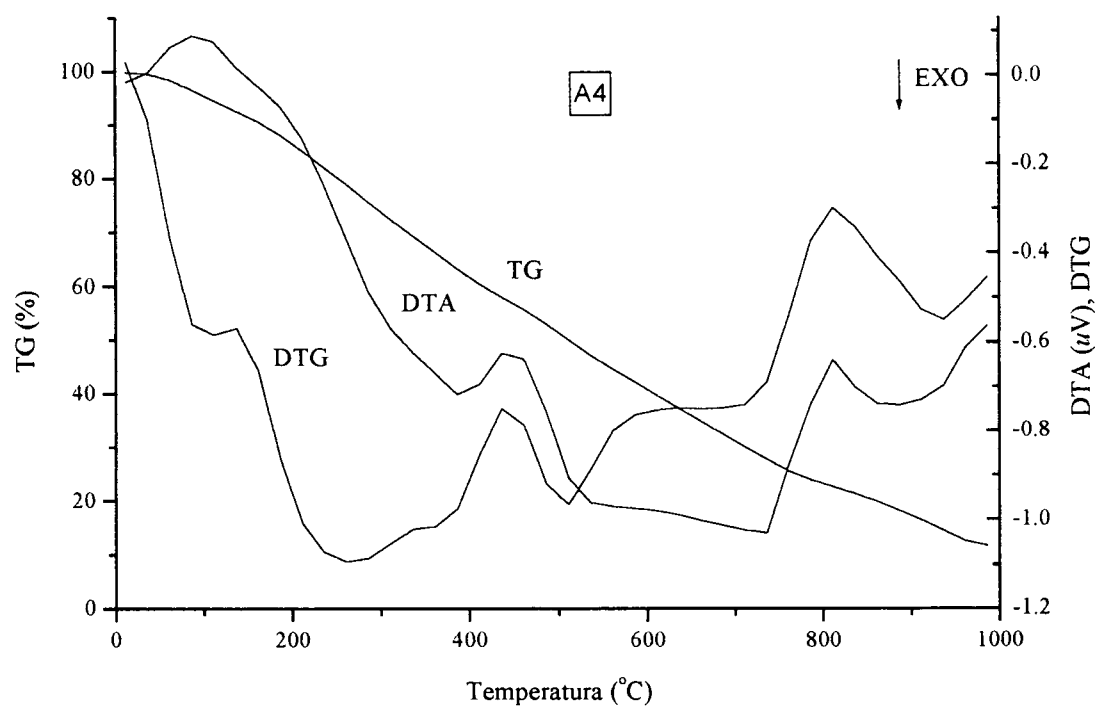


FIGURA 4.14 - CURVAS TG E DTA DO AH DO COMPOSTO A5.

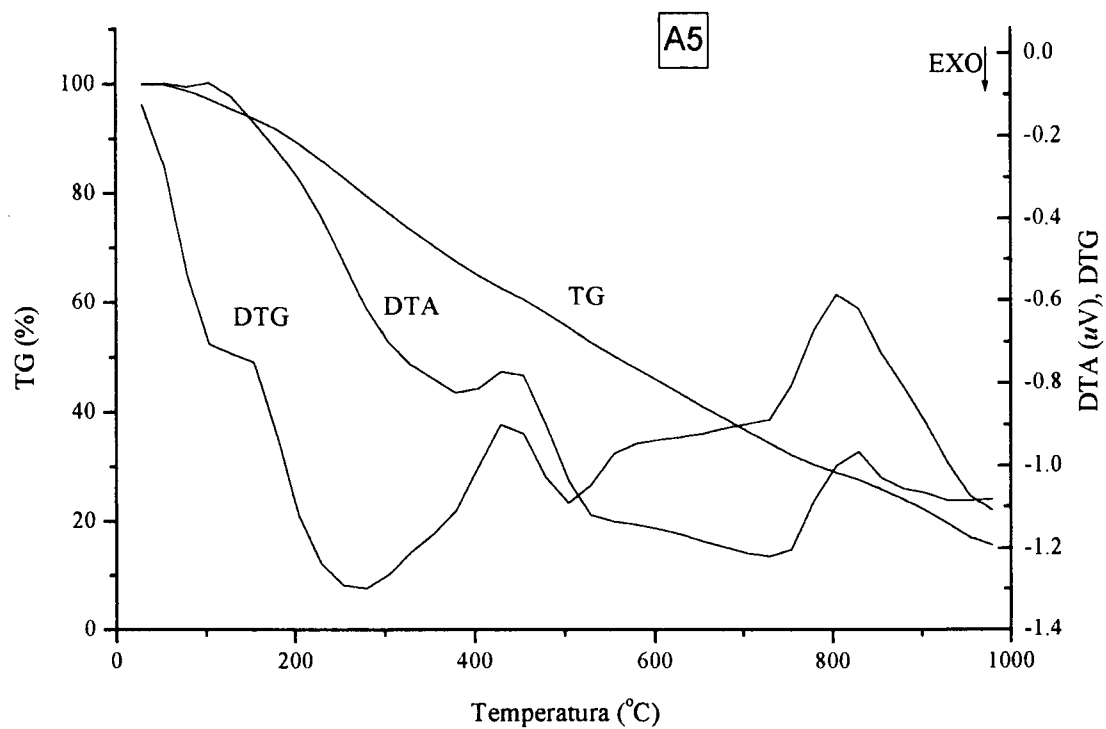


FIGURA 4.15 - CURVAS TG E DTA DO AH DE LODO.

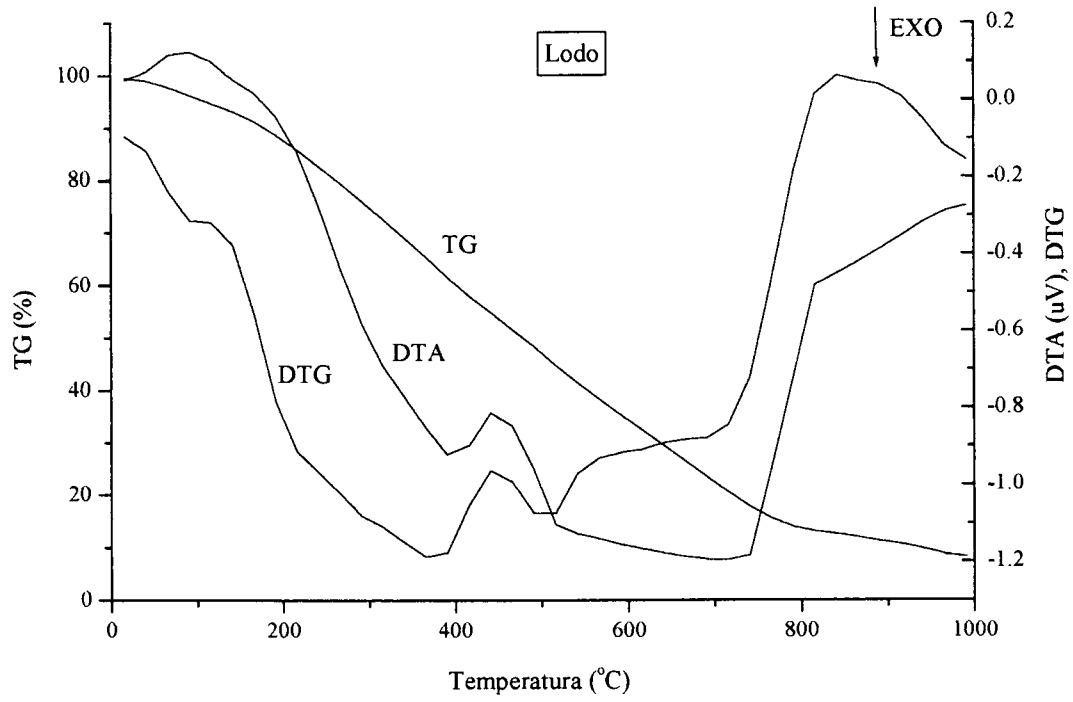
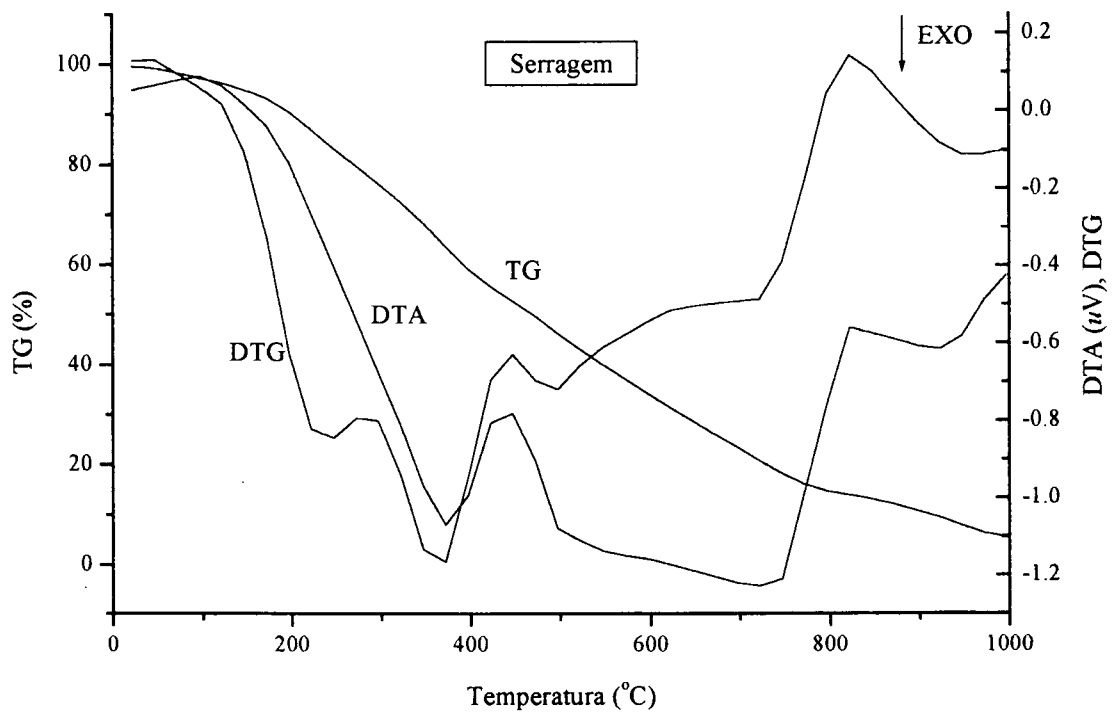


FIGURA 4.16 - CURVAS TG E DTA DO AH DA SERRAGEM.



4.7. ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA (RPE).

Os espectros de RPE foram registrados na temperatura ambiente (~ 300 K) e a 77K (N_2 líquido), em espectrofotômetro Bruker ESP 300E, operando em banda -X (frequência nominal de 9,5 GHz), empregando 100 kHz de frequência de modulação de campo magnético e amplitude de modulação em função do material em análise. Cerca de 50 mg de amostra foram colocados em tubo de quartzo de 3 mm de diâmetro interno. A quantificação do número de radicais livres orgânicos (RLO) (número de spins g^{-1} de AH) foi obtida pela área dos sinais de radical livre através da integral dupla do espectro de RPE, usando o padrão Bruker “weak pitch” (WP). Para obtenção do número de spin g^{-1} das amostras registra-se o espectro em faixa de campo magnético de 50 Gauss ao redor do campo magnético do sinal do RLO (~ 3350 G), com amplitude de modulação (AM) de 2 Gauss. Nesta AM, os sinais largos devidos aos centros de Fe^{3+} em domínios concentrados, que aparecem na mesma região do espectro, são minimizados. Tanto as amostras de AH quanto o padrão de WP são posicionados, da mesma forma (mesma altura) dentro da cavidade do espectrômetro de EPR. O número de spin g^{-1} é calculado de acordo com a equação do item 3.8.

Os radicais livres orgânicos (RLO) das amostras de AH apresentaram valores de g variando entre 2,0033 e 2,0034, típicos de RLO de semiquinonas. Os dados de teores de RLO por grama de AH (Fig. 4.17, 4.18 e Tab. 5) mostram uma queda da amostra A0 para a amostra A1 e, em seguida, aumento contínuo até um máximo na amostra A3. Este ponto coincide com o término da oxigenação forçada e transferência do material para o pátio da fábrica. Da amostra A3 para a A4, há uma ligeira queda, com volta ao crescimento da amostra A4 para a A5. Estes dados de número de spins por grama de AH estão, no geral, de forma inversa aos dados das razões E_2/E_4 e E_4/E_6 obtidos das análises por UV-VIS, e indicam que houve quebra da ligação $\phi O-CH_3$ por cisão homolítica com formação de 2 RLO, $\phi O\bullet$ e $\bullet CH_3$. Aparentemente os grupos $\phi O\bullet$ ligam-se ao radical livre $H\bullet$ para

formar estruturas fenólicas, ϕOH , conforme sugerido pela capacidade de oxidação e acidez fenólica, a seguir. As possíveis estruturas de *orto*-fenol formadas reagem entre si produzindo aumento da cadeia orgânica aromática, com o decorrer do processo. Os radicais livres, $\bullet\text{CH}_3$, devem formar metano, gás comumente liberado no processo de compostagem, por reação com o $\text{H}\bullet$.

FIGURA 4. 17 - ESPECTRO DE RPE DAS AMOSTRAS DE AH EM 50 G.

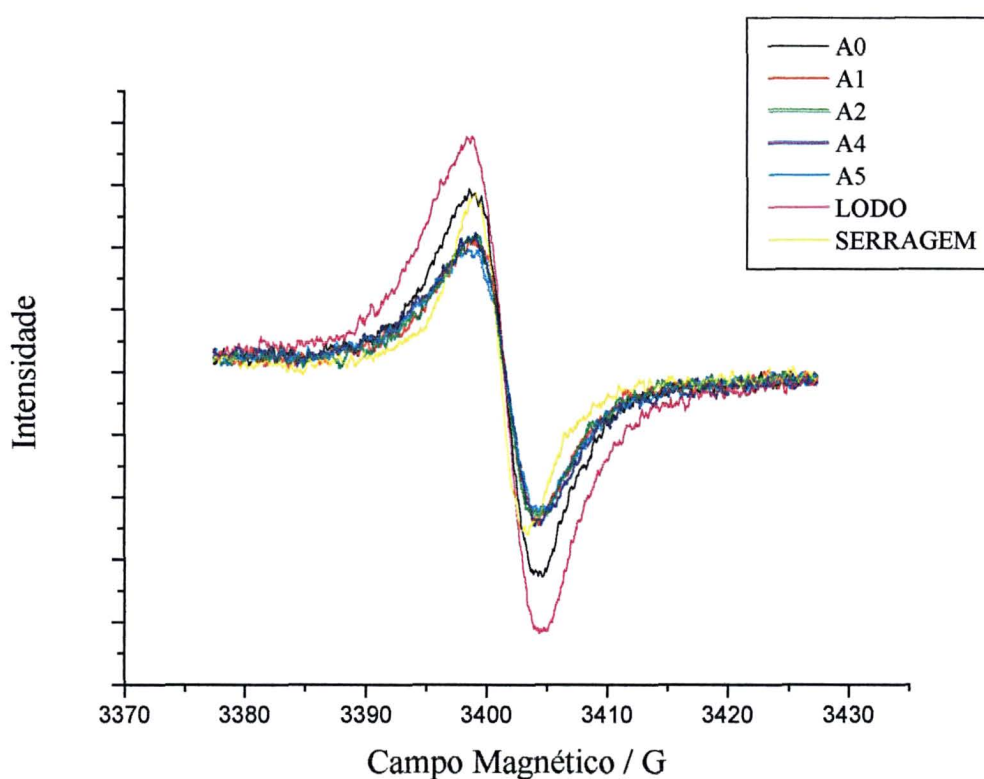
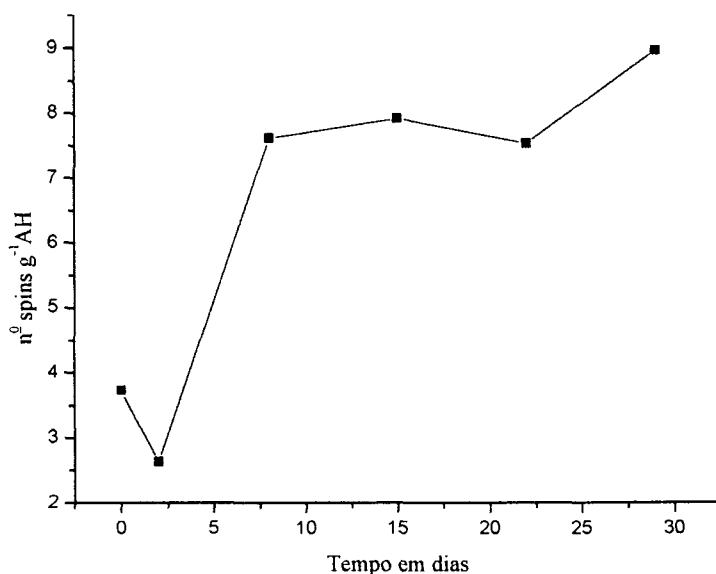


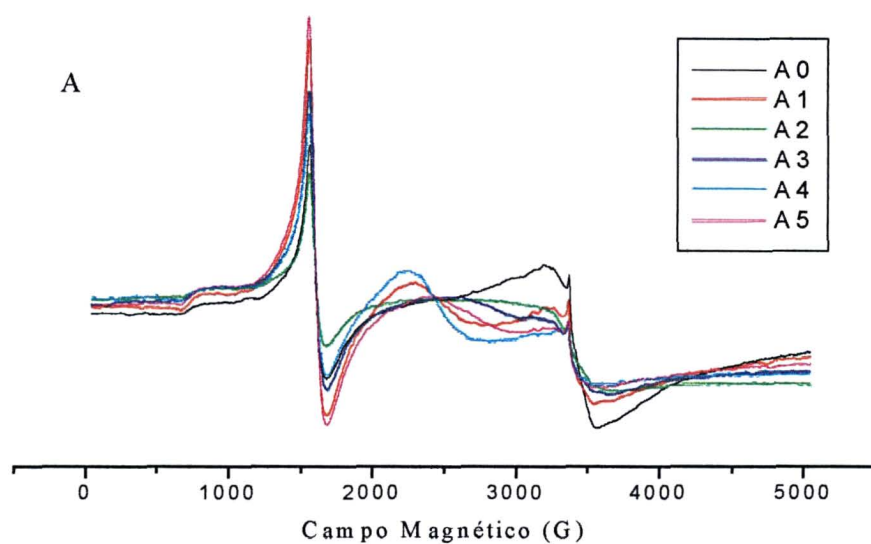
FIGURA 4.18 - GRÁFICO DOS TEORES DE RLO PARA AS AMOSTRAS DE AH DE COMPOSTOS EM FUNÇÃO DO TEMPO DE COMPOSTAGEM.



Os espectros de EPR em campo magnético de 5000 G, a 77 K e na temperatura ambiente são vistos nas Fig. 4.19, 4.20 e 4.21. Os espectros em temperatura de N₂ líquido (77 K) mostram a diminuição da intensidade da linha larga, devida aos domínios concentrados de íons Fe³⁺, (g em torno de 2) e o correspondente aumento da intensidade da linha em g = 4,3, devida aos íons Fe³⁺ em domínios diluídos. Com o aumento do tempo de compostagem há diminuição da intensidade da linha larga de domínios concentrados e concomitantemente, há aumento da intensidade da linha em g = 4,3, correspondente aos domínios diluídos de íons Fe³⁺. Agora, a diminuição do teor de ferro trivalente em domínios concentrados deve ser consequência da quelação dos íons Fe³⁺ pelas estruturas, principalmente, de catecolato formadas com o decorrer da compostagem. Mesmo com a atmosfera de O₂, devida ao fluxo forçado de ar, há possibilidade de redução dos íons férricos dentro de ambientes confinados do material sendo compostado. Outra possibilidade bastante provável seria a da transferência dos íons férricos das estruturas de óxidos de ferro do lodo biológico para grupos ligantes oxigenados (φ-OH e/ou COOH)

com o avanço da compostagem. Ligantes muito prováveis para formar estruturas de quelatos seriam grupos *orto*-difenolatos. Isto faria com que os íons Fe^{3+} ficassem mais afastados uns dos outros, o que corresponderia à diminuição de intensidade da banda larga em $g \sim 2$, e aumento da intensidade da banda fina em $g \sim 4,3$. [43, 44, 59, 60, 85]

FIGURA 4.19 - ESPECTRO DE EPR EM 5000 G, 77K. A) AMOSTRAS DE AH COMPOSTADAS. B) AMOSTRAS DE AH DE LODO E SERRAGEM.



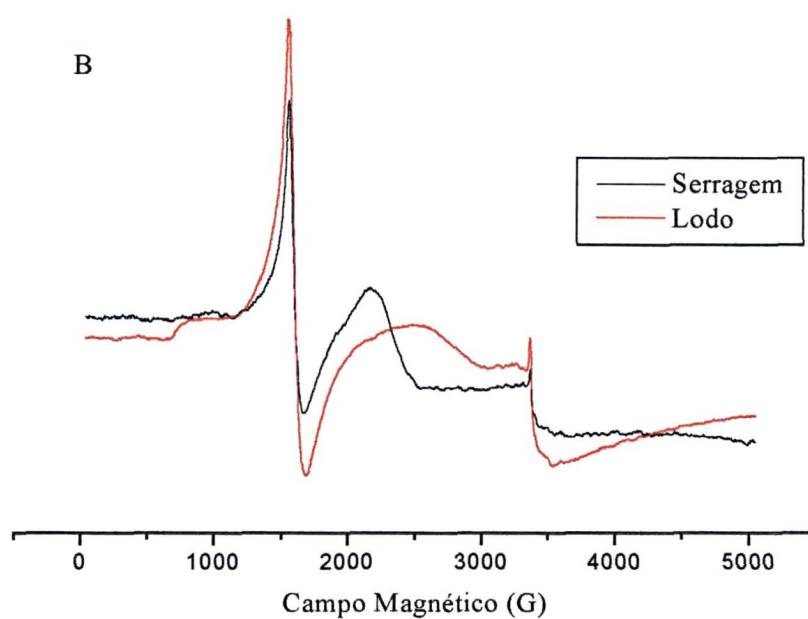
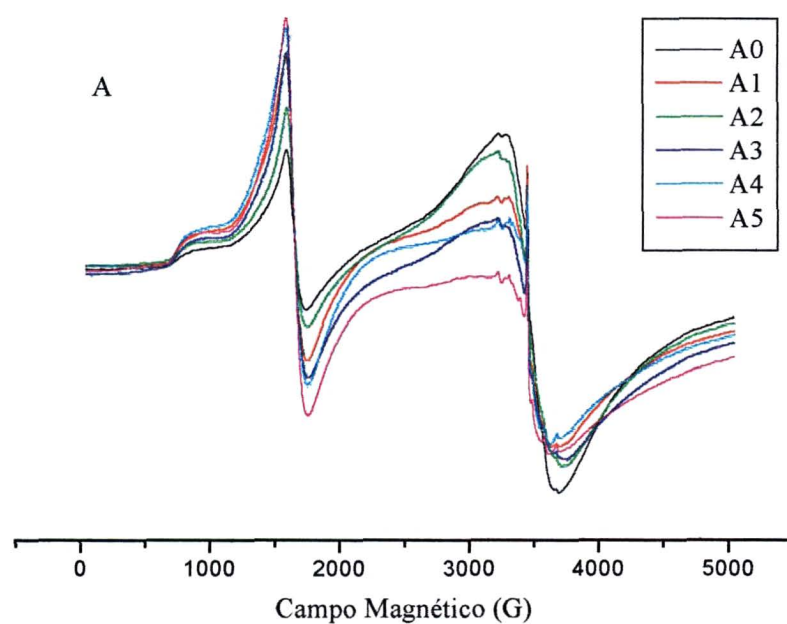


FIGURA 4.20 - ESPECTRO DE EPR EM 5000 G, 25 °C. ESPECTROS SOBREPOSTOS (A) E SEPARADOS (B).



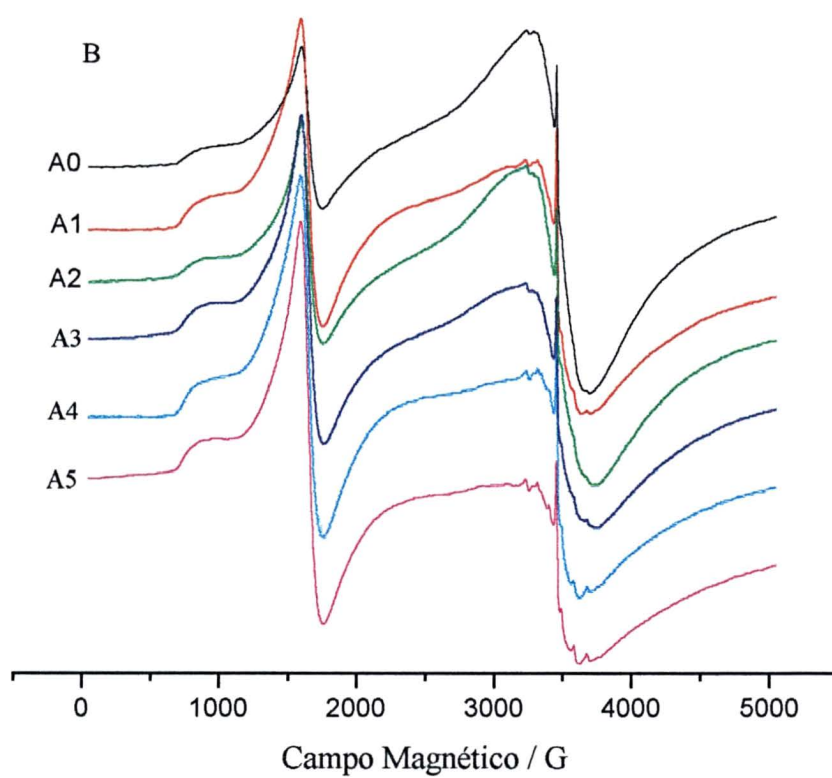
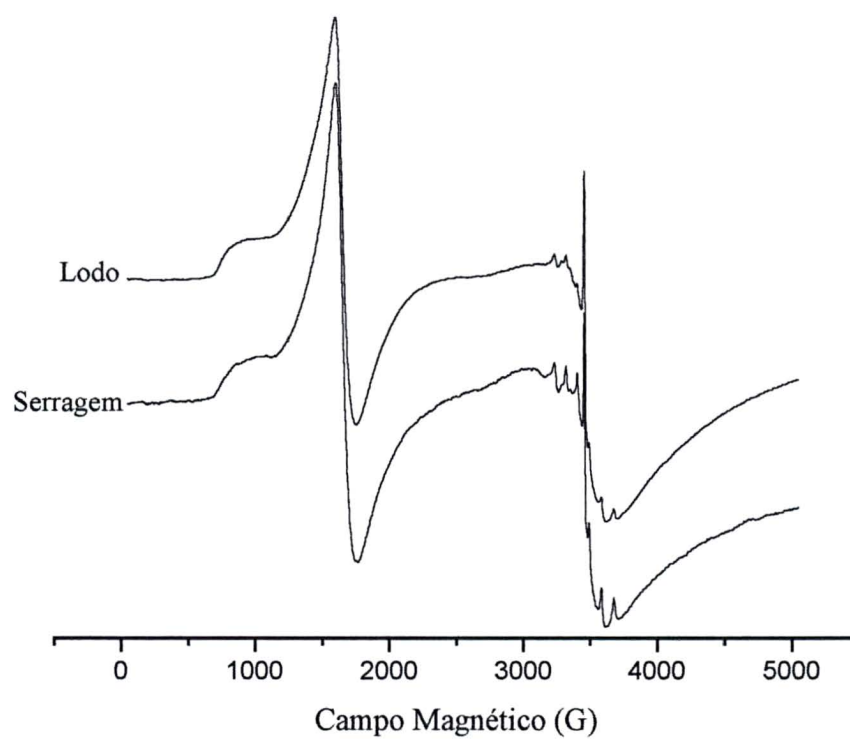


FIGURA 4.21 - ESPECTRO DE EPR DE AH DE LODO E SERRAGEM EM 5000 G, 25 °C.



Na tabela 5 são apresentadas as quantidades de spin g^{-1} para os RLO das amostras de AH do composto.

TABELA 5 DADOS DE SPIN/G DAS AMOSTRAS DE AH COMPOSTADAS.

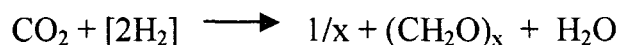
| <i>Amostras</i> | <i>Spin/g</i> | <i>Fator g</i> |
|-----------------|------------------------|----------------|
| A0 | $3,73 \times 10^{15}$ | 2,0033 |
| A1 | $2,63 \times 10^{15}$ | 2,0033 |
| A2 | $7,62 \times 10^{15}$ | 2,0034 |
| A3 | $7,92 \times 10^{15}$ | 2,0033 |
| A4 | $7,54 \times 10^{15}$ | 2,0033 |
| A5 | $8,96 \times 10^{15}$ | 2,0033 |
| LODO | $10,33 \times 10^{15}$ | 2,0034 |
| SERRAGEM | $9,36 \times 10^{15}$ | 2,0033 |

A espectroscopia de EPR traz informações a respeito dos íons metálicos, seus estados de oxidação e de spin e o sítio de complexação ao qual estão ligados [44]. Vários trabalhos da literatura indicam que o íon Mn^{2+} está ligado aos grupos funcionais oxigenados dos ácidos húmicos como um complexo de esfera externa. Desse modo, o Mn^{2+} deve ser mais móvel e trocável [86]. Os trabalhos de Macbride [86] confirmam a existência de um complexo de esfera externa de Mn^{2+} , e mostraram que o Cu^{2+} e VO^{2+} estão fortemente imobilizados nos ácidos húmicos, por ligações aos oxigênios de grupos ligantes, em complexos de esfera interna.

Todos os espectros apresentam estrutura típica de interação hiperfina do íon Mn^{2+} , com constantes de interação da ordem de , $A = 95$ G. O número de linhas das estruturas hiperfinas é dado pela fórmula $2I + 1$, onde I é o valor do spin nuclear do átomo cujo núcleo interage com o spin eletrônico. No caso do ^{55}Mn , $I = 5/2$, logo o número de linhas é 6. Os espectros dos complexos $AH-[Mn(OH_2)_6]^{2+}$, com $A \sim 95$ G, sugerem razoável caráter iônico para estas estruturas.

A presença de manganês nas amostras de AH vem das estruturas das plantas. Nos solos mais ácidos, o manganês e o alumínio se solubilizam, e dependendo da acidez do solo, abaixo de 5.5, podem ser tóxicos as plantas. A concentração de manganês nos tecidos das plantas pode variar entre pequenas quantidades, 200 para 1000 mg/kg, dependendo da tolerância da planta. Durante a compostagem observamos um aumento da intensidade das linhas nas amostras com maior tempo de compostagem. Isto pode ser resultado, de novo, de aumento do caráter redutor em microambientes do material, provocando a redução de MnO_2 (silencioso em espectroscopia de EPR) para íons Mn^{2+} , ou da facilitação do aparecimento das linhas de Mn^{2+} que já lá estavam, mas encobertas pela linha larga do domínio concentrado de íons Fe^{3+} .

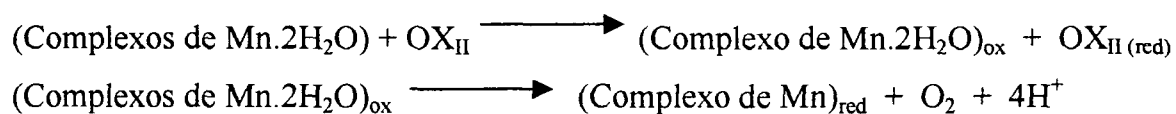
O processo fotossintético em plantas verdes consiste do rompimento dos elementos da água, seguido da redução do dióxido de carbono: [87]



onde $[\text{2H}_2]$ não implica em hidrogênio livre mas em capacidade de redução formada por oxidação-redução da água. Os detalhes envolvendo as reações da fotossíntese, embora não conhecidos amplamente, são em geral bastante claros. Nas plantas verdes são dois os sistemas fotossintéticos. Os dois diferem no tipo de clorofila presente e nos acessórios presentes no processo químico e na energia do fóton.

Os dois sistemas mencionados produzem energia de várias reações redox. Os produtos do sistema I são agentes redutores moderadamente fortes, e agente oxidantes também moderadamente fortes. O sistema II, por outro lado, fornece agentes oxidantes (OX_{II}) fortes, mas um agente redutor fraco.

O sistema II, com agente oxidante forte, é responsável pela produção de oxigênio molecular. Complexos de manganês são envolvidos neste processo.



4.8. DETERMINAÇÃO DE GRUPOS ÁCIDOS (ACIDEZ TOTAL, CARBOXÍLICA E FENÓLICA)

Os grupos ácidos, COOH e ϕ -OH, são importantes nas reações de troca de cátions e reações de quelação de metais. São os grupos mais reativos das moléculas húmicas.[85, 88, 47]. Na tabela 6 e figura 4.22 são apresentados os resultados da evolução destes grupos ácidos com o desenvolvimento do processo de compostagem.

TABELA 6- ACIDEZ FENÓLICA (ϕ -OH), ACIDEZ CARBOXÍLICA (COOH), E ACIDEZ TOTAL ($\text{mmol H}^+ \text{ g}^{-1} \text{ AH}$) [47], EM AH DE COMPOSTO EM DIFERENTES TEMPOS DE COMPOSTAGEM.

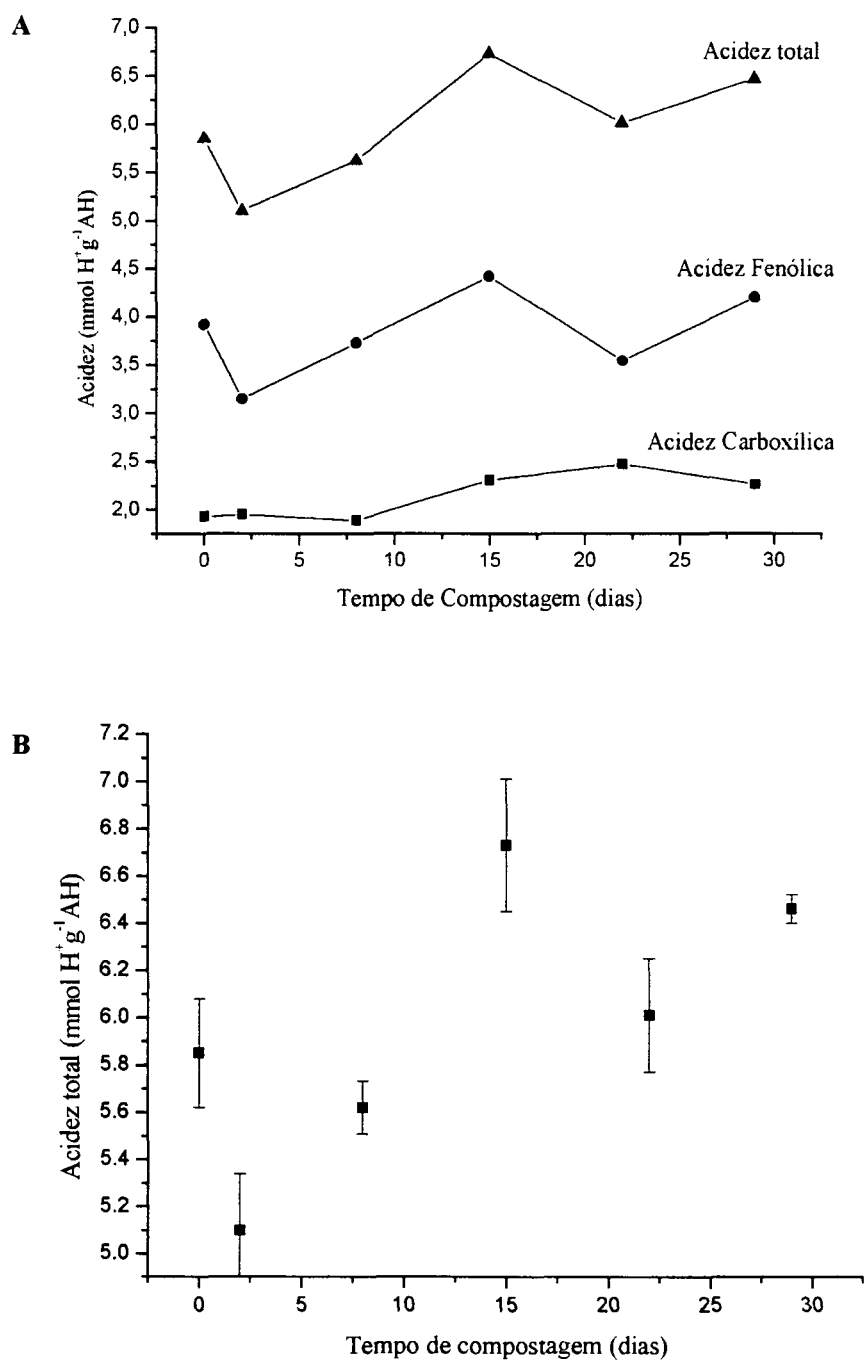
| Amostras* | ϕ -OH ^a | COOH ^a | Acidez total ^a |
|-----------|-------------------------|-------------------|---------------------------|
| A0 | $3,92 \pm 0,23$ | $1,93 \pm 0,04$ | $5,85 \pm 0,23$ |
| A1 | $3,15 \pm 0,24$ | $1,95 \pm 0,00$ | $5,10 \pm 0,24$ |
| A2 | $3,73 \pm 0,11$ | $1,89 \pm 0,00$ | $5,62 \pm 0,11$ |
| A3 | $4,42 \pm 0,28$ | $2,31 \pm 0,00$ | $6,73 \pm 0,28$ |
| A4 | $3,54 \pm 0,24$ | $2,47 \pm 0,08$ | $6,01 \pm 0,24$ |
| A5 | $4,20 \pm 0,06$ | $2,26 \pm 0,00$ | $6,46 \pm 0,06$ |
| AH solo | 3,1 | 3,6 | 6,7 |
| Lodo | $3,13 \pm 0,20$ | $2,19 \pm 0,05$ | $5,32 \pm 0,20$ |
| Serragem | $4,47 \pm 0,12$ | $1,15 \pm 0,04$ | $5,62 \pm 0,12$ |

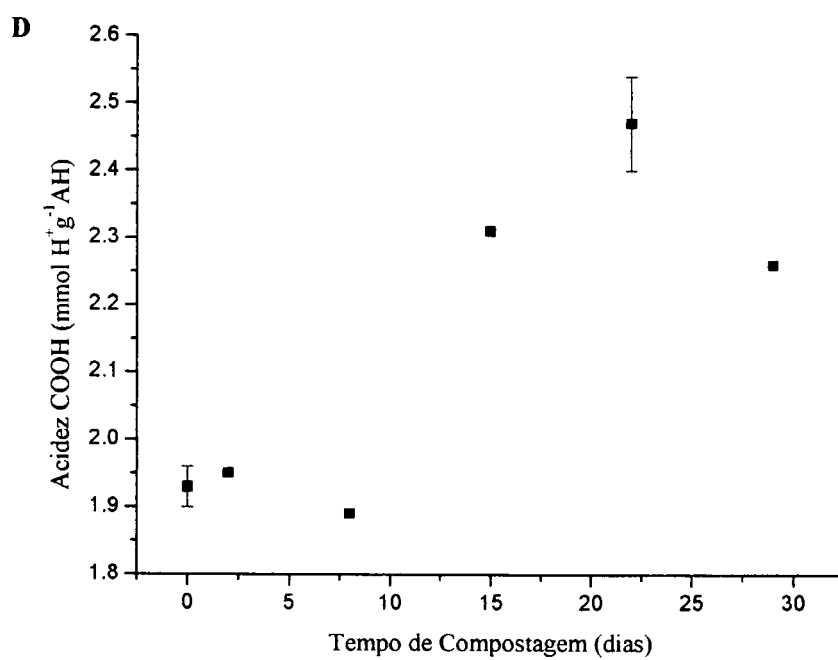
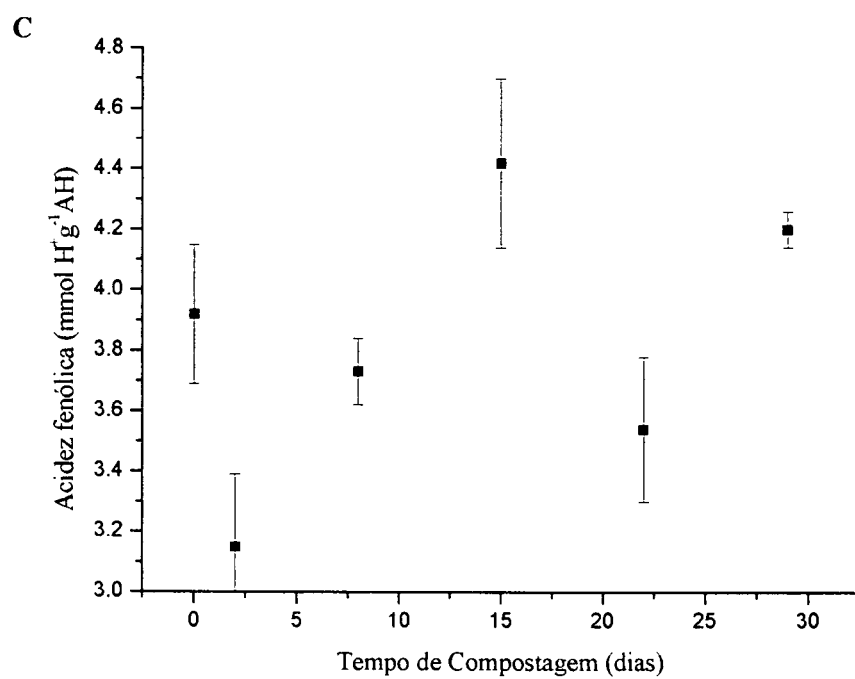
* A0 = 0 dias, A1 = 2 dias, A2 = 8 dias, A3 = 15 dias, A4 = 22 dias, A5 = 29 dias.

^a Valores sem cinzas e umidade, com desvio padrão.

O aumento do teor de grupos COOH é consequência do processo de humificação, no qual, grupos metila substituintes aromáticos são oxidados a grupos carboxila.[38]

FIGURA 4.22 – **A** - EVOLUÇÃO DOS VALORES DA ACIDEZ TOTAL, FENÓLICA E CARBOXÍLICA DAS AMOSTRAS DE AH COM O TEMPO DE COMPOSTAGEM. **B** - DESVIO PADRÃO (DP) DA ACIDEZ TOTAL. **C** - DP ACIDEZ FENÓLICA. **D** - DP ACIDEZ CARBOXÍLICA.



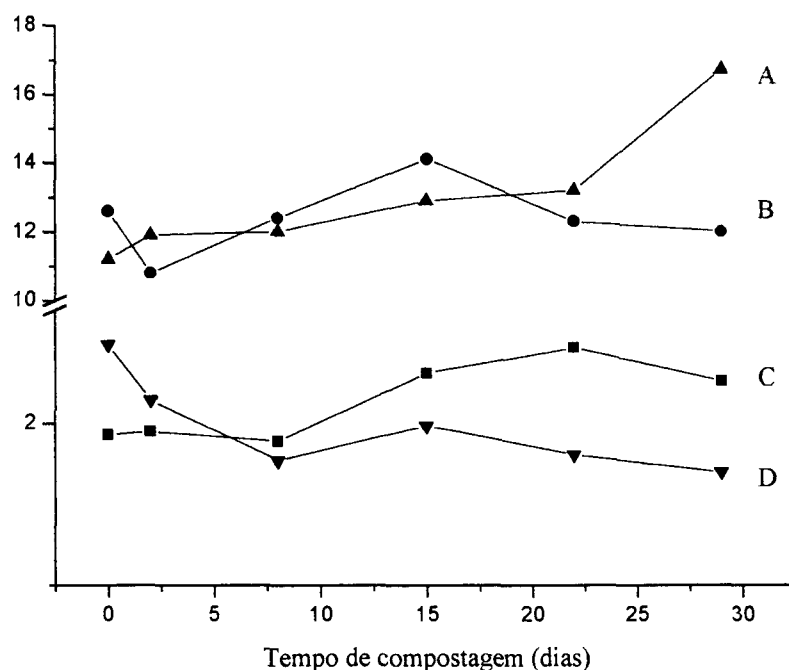


Observa-se que a evolução do teor de acidez fenólica controla o teor de acidez total. Estas caem no início da compostagem e depois crescem até o final do processo de aeração forçada (A3, 15 dias), voltando a diminuir seus teores até a amostra A4, e, finalmente, tornando a crescer novamente até o final do processo total (amostra A5). Guardadas as particularidades dos parâmetros, estes dados de acidez fenólica acompanham os de concentração de RLO. Isto indica que os radicais livres orgânicos são de semiquinonas derivadas de orto e/ou para-difenóis. Se considerarmos a origem dos difenóis como derivados dos grupos orto-metoxi-hidroxi das estruturas da lignina, os grupos fenólicos são possivelmente do tipo orto-difenois, excelentes agentes de quelação de ácidos duros como os íons, Al^{3+} e Fe^{3+} .

Os teores de grupos ácidos carboxílicos são bem menores, e evoluem de modo diferente. Permanecem praticamente constantes até a amostra A2 (8 dias). Depois crescem até a amostra A4 (22 dias) e voltam a diminuir da amostra A4 para a A5 (29 dias) (Figura 4.22).

Na figura 4.23 são apresentados os resultados de evolução de grupos carboxílicos, com o tempo de compostagem, agora por integração das áreas dos espectros de NMR C^{13} CP/MAS (ressonância magnética nuclear de carbono 13, de transferência de polarização com rotação no ângulo mágico) [89] no estado sólido, com tempos de contato de 5000 μs (A), 1000 μs (B), pelo método do acetato de cálcio (C) e por integração da área no espectro de infravermelho na região entre 1558 e 1830 cm^{-1} . Observa-se que, exceto para o método de NMR com tempo de contato muito elevado (5000 μs), a evolução do teor de grupos carboxílicos para as AH nos diferentes tempos de compostagem é semelhante. Embora tenha se obtido valores absolutos dos teores de grupos carboxílicos somente para o método clássico do acetato de cálcio, conclui-se da comparação com os outros métodos empregados que a evolução dos teores de grupos ácidos carboxílicos nas amostras é real e não consequência da existência de outros grupos ácidos de forças análogos.

FIGURA 4.23 - CORRELAÇÕES DE NMR ^{13}C DE TEMPO DE CONTATO 5000 (A) E 1000 (B) [74], ACIDEZ CARBOXÍLICA POR TITULAÇÃO (C) E POR ÁREAS DE FTIR ENTRE 1558 E M 1830 CM^{-1} (D).



4.9. DETERMINAÇÃO DA CAPACIDADE DE OXIDAÇÃO (CO)

Determinou-se a capacidade de oxidação dos AH utilizando-se como titulante $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (hexacianoferrato (III) de potássio). A oxidação dos AH está relacionada com as estruturas orgânicas de *orto* e *para*-difenólicas.

Helburn e MacCarthy [67] estudaram a quantidade de polifenóis presentes em amostras de AH por titulação potenciométrica, em meio alcalino, com $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. O método descrito para a CO mostra que os AH se comportam como uma substância pura. Estes autores também apontam a importância da escolha do pH apropriado ($\text{pH} = 9$), para que outros constituintes dos AH, como por exemplo açúcares, não interfiram na determinação e, que os polifenóis presentes estejam parcialmente dissociados.

O $K_3[Fe(CN)_6]$ é um agente oxidante comum, que tem sido aplicado para o estudo das propriedades redox de proteínas, carboidratos, ligninas e outros materiais fenólicos naturais [67]. Helburn e MacCarthy determinaram que os valores encontrados para amostras de AHs do solo variam de 1,58 a 1,73 mmol_c g⁻¹ AH, em pH 9,0. Os valores de capacidade de oxidação determinados neste trabalho são maiores, sugerindo que a MO, dessas amostras é jovem e menos humificada, mas com maiores teores de grupos fenólicos, talvez resultantes da transformação de estruturas *orto* OH- ϕ -OCH₃, típicas de ligninas [90]. Na figura 4.25 e na tabela 7, são apresentados os resultados de determinação das capacidades de oxidação (CO) das amostras de AH estudadas. Observa-se, inicialmente, um aumento da CO sugerindo oxidação de estruturas intermediárias produzidas na lignina (fase termofílica) antes da formação de grupamentos ϕ -OH. Isto ocorreria da etapa inicial (amostra A0) para a amostra A1 (2 dias). A partir da amostra A2 (8 dias) e até a amostra A3 (15 dias), tanto a capacidade de oxidação quanto o teor de acidez fenólica aumentam normalmente. Depois que o material é colocado no pátio, amostra A4 e A5 (22 e 29 dias), observa-se novo aumento no teor de ϕ -OH, aumento da CO pelo eletrodo de epoxi-grafite, aumento do teor de RLO (figura 4.18) e diminuição da CO pelo eletrodo de platina. A observada incoerência do resultado obtido para a CO com o eletrodo de platina sugere maior adsorção das moléculas húmicas sobre este eletrodo com o aumento do teor de ϕ -OH nas suas estruturas. Logo, este resultado sugere que o eletrodo de epoxi-grafite é mais adequado para a determinação da CO, principalmente, quando este parâmetro corresponde a valores mais elevados. A correlação entre CO, teor de ϕ -OH e teor de RLO de semiquinonas, provavelmente derivadas de *orto*-metoxi-fenoxi da estrutura da lignina, na amostra mais compostada, sugere a presença de *orto*-difenois, excelentes agentes de quelação de ácidos duros como os íons, Al³⁺ e Fe³⁺, como descrito no item anterior. Note-se que estes dados se correlacionam com a diminuição da intensidade da linha larga de EPR de Fe³⁺ em domínios concentrados, e correspondente aumento da intensidade da linha estreita em g = 4,3, atribuída a íons Fe³⁺ em domínios diluídos. Assim, conforme já citado anteriormente, com o avanço do estágio de

compostagem, os íons Fe^{3+} passariam de estruturas de óxido de ferro oriundas do lodo biológico para estruturas de quelatos na matéria orgânica, tendo como ligantes *orto*-difenolatos. No material aqui estudado as estruturas devem ser majoritariamente de *orto*-difenóis, visto serem estas basicamente as estruturas existentes nas ligninas (Figura 4.24).

FIGURA 4.24 - OXIDAÇÃO DO CATECOL (1) E DA HIDROQUINONA (2) A ORTO E PARAQUINONA RESPECTIVAMENTE.

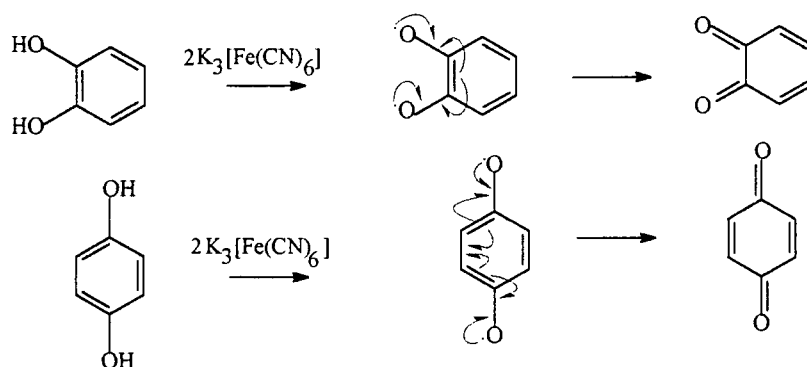
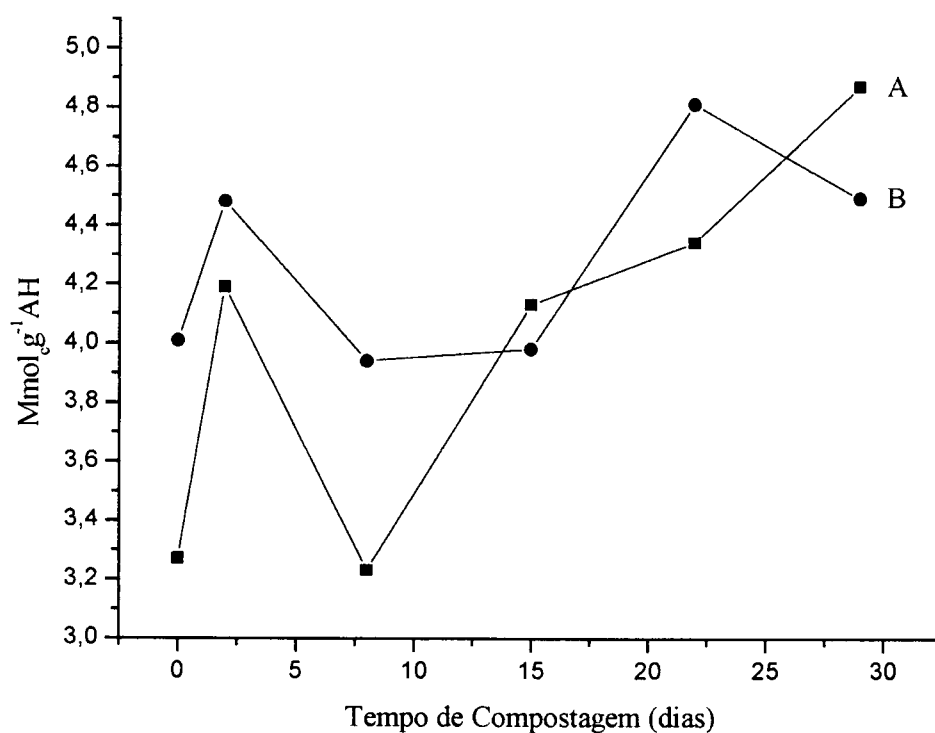


TABELA 7 CAPACIDADE DE OXIDAÇÃO (CO ($\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1} \text{ AH}$)), EM AH DE COMPOSTO EM DIFERENTES TEMPOS DE COMPOSTAGEM.

| Amostras* | CO epoxi | CO Pt |
|-----------|----------|-------|
| A0 | 3,27 | 4,01 |
| A1 | 4,19 | 4,48 |
| A2 | 3,23 | 3,94 |
| A3 | 4,13 | 3,98 |
| A4 | 4,34 | 4,81 |
| A5 | 4,87 | 4,49 |
| Lodo | 3,83 | 4,47 |
| Serragem | 4,86 | 2,81 |

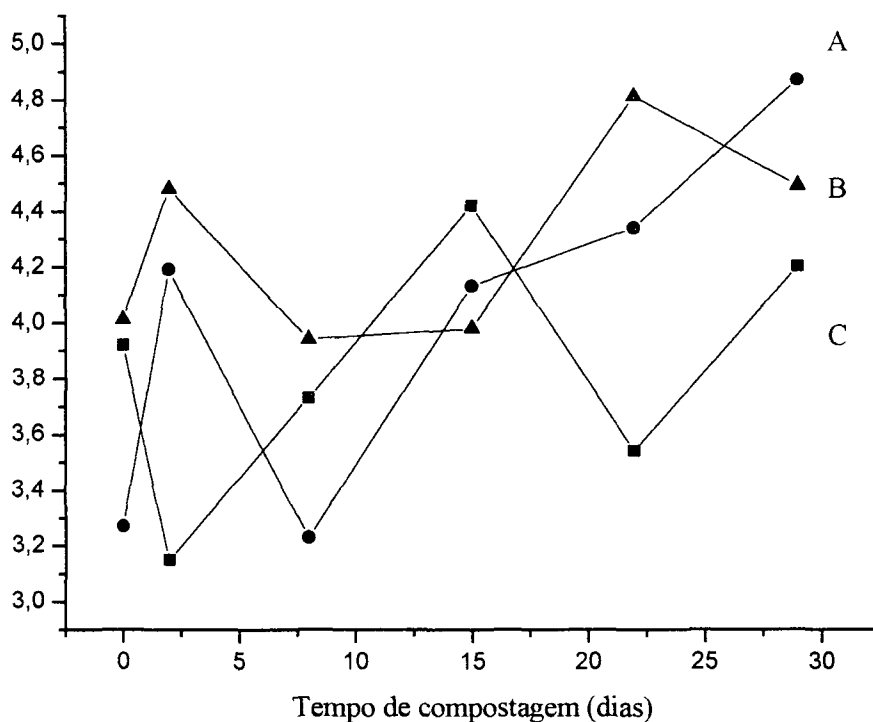
* A0 = 0 dias, A1 = 2 dias, A2 = 8 dias, A3 = 15 dias, A4 = 22 dias, A5 = 29 dias. Valores em matéria orgânica.

FIGURA 4.25 - CAPACIDADE DE OXIDAÇÃO (CO) COM ELETRODOS DE EPOXI GRAFITE (A) E PLATINA (B) DAS AMOSTRAS DE AH NOS DIVERSOS TEMPOS DE COMPOSTAGEM.



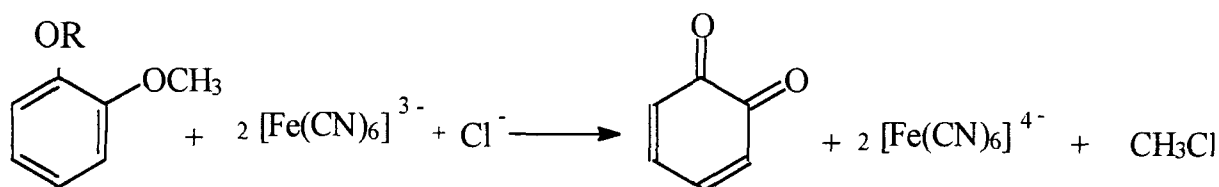
A capacidade de oxidação para A2 e A3 estão muito próximas de sua acidez fenólica, indicando que a maior parte dos grupos fenólicos nas amostras A3 e A2 estão como orto e para difenóis, figura 4.26.

FIGURA 4.26 - CAPACIDADE DE OXIDAÇÃO COM ELETRODO DE EPOXI GRAFITE (A), ELETRODO DE PLATINA (B) E ACIDEZ FENÓLICA (C) DAS AMOSTRAS DE AH NOS DIVERSOS TEMPOS DE COMPOSTAGEM.



A aparente discrepância entre a capacidade de oxidação e acidez fenólica na amostra A1 da figura 4.26, pode ser explicada pela presença de metoxilas da lignina que competem com as hidroxilas pelo titulante segundo a figura 4.27. [91]

FIGURA 4.27 – OXIDAÇÃO DE ORTO A METOXILAS PARA FORMAÇÃO DE QUINONAS



Os resultados deste trabalho mostram que durante o processo de compostagem ocorre, no geral, aumento do teor de grupos fenólicos, de radicais livres orgânicos, da capacidade de oxidação e dos íons Fe^{3+} em domínios diluídos, sendo coerentes com os

processos microbiológicos representados pela ação dos fungos *basidiomicetos*, mostrado na Figura 1.9.

5. CONCLUSÕES

As técnicas e métodos utilizados neste trabalho para analisar amostras de AH de mesmas origens, variando apenas o tempo de compostagem, dão caráter inédito e importante ao trabalho. Métodos químicos, eletroquímicos e técnicas espectroscópicas de dipolo magnético, como as espectroscopias de EPR e NMR de ^{13}C [89], utilizadas em comparação, ou em adição a técnicas espectroscópicas de dipolo elétrico, como as espectrofotometrias de FTIR e UV-VIS, apontaram modificações interessantes no material durante o processo de compostagem.

As razões H/C e N/C mais elevadas para a amostra A5 (29 dias) indicam que durante a compostagem a MO ganhou também em estruturas alifáticas e em funções nitrogenadas.

As razões O/C indicam processos oxidativos no início (fase termofílica) e de redução no final (fase mesofílica).

A diminuição da razão E4/E6 (razão entre as absorbâncias em 465 e 665 nm), com o tempo de compostagem, indica o aumento do número de cadeias orgânicas, com ligações simples e duplas conjugadas, durante o processo, o que pode corresponder a aumento, também, do tamanho da massa molecular.

Observou-se queda constante da razão E2/E4' (razão entre as absorbâncias em 270 e 407 nm) durante o período de oxigenação, dentro do reator. Tal queda corresponde à diminuição do teor de ligninas e/ou formação de estruturas de porfirinas.

Fungos e actinomicetos, que atuam durante as fases mesofílicas e termofílicas do processo, sintetizam estruturas de porfirinas [34].

Há aumento do teor de radicais livres orgânicos (RLO) com a compostagem, o que sugere aumento de estruturas de o-semiquinonas derivadas dos grupos guaiacilas da lignina.

Pelos espectros de RPE, verifica-se a diminuição do teor de íons ferro trivalente em domínios concentrados e o correspondente aumento em domínios diluídos, com o andamento da compostagem, possivelmente em consequência da complexação de íons Fe^{3+} originalmente em estruturas de óxidos, pelos grupos o-catecolatos formados.

A correlação entre a CO, o teor de $\phi\text{-OH}$ e o teor de RLO de semiquinonas, provavelmente derivadas de orto-metoxi-fenoxi dos grupos guaiacilas da estrutura da lignina, nas amostras, durante a compostagem, sugere a presença de orto-difenóis no material compostado, excelentes para a estruturação do solo, através da quelação de ácidos duros como os íons, Al^{3+} e Fe^{3+} , conforme dito anteriormente.

Os resultados deste trabalho, mostram que o processo Kneer, usado para a preparação do composto aqui utilizado, é eficiente para a transformação de resíduos ligno-celulósicos, em curto espaço de tempo (29 dias), em material fertilizante orgânico com perspectivas de aplicação na agricultura.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[01] GLACKIN, J. J. Chemistry: The black art ?. **Journal Chemical Education**, v. 53, n. 4, p. 267, 1976.

[02] PICCOLO, A.; NARDI, S.; CONCHERI, G. Macromolecular changes of humic substances induced by interaction with organic acids. **European Journal of Soil Science**, v. 47, p. 319-328, Set. 1996.

[03] PICCOLO, A.; NARDI, S.; CONCHERI, G. Structural characteristics of humic substances as related to nitrate uptake and growth regulation in plant systems. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 24, p. 373-380, 1992.

[04] HAYES, M. H. B.; CLAPP, C. E. Humic substances: Considerations of compositions, aspects of structure, and environmental influences. **Soil Science**, v. 166, n. 11, p. 723-737, Nov. 2001.

[05] PICCOLO, A ; CONTE, P. Molecular size of humic substances. Supramolecular associations versus macromolecular polymers. **Advances In Environmental Research**, v. 3, n. 4, p. 508-521, 2000.

[06] MANGRICH, A. S.; VUGMAN, N. V. Bonding Parameters of Vanadyl Ion in Humic Acid From The Jucu River Estuarine Region, Brazil. **The Science of the Total Environment**, v. 75, p. 235-241, 1988.

[07] MANGRICH, A. S.; VUGMAN, N. V. Vanadyl ion VO^{2+} as a spectroscopic probe of metal binding to nitrohumic acid. **Fuel**, v. 69, p. 925-927, 1990.

- [08] WORKSHOP SUL - AMERICANO SOBRE USOS ALTERNATIVOS DE RESÍDUOS DE ORIGEM FLORESTAL E URBANA, 1997, Curitiba.
- [09] BERNAL, M. P.; NAVARRO, A. F.; SANCHEZ-MONEDERO, M. A.; ROIG, A.; CEGARRA, J. Influence of Sludge Compost Stability and Maturity on Carbon and Nitrogen Mineralization in Soil. **Soil Biology Biochemistry**, v. 30, n. 3, p. 305-313, 1998.
- [10] BERNAL, M. P.; PAREDES, C.; SANCHEZ-MONEDERO, M. A.; CEGARRA, J. Maturity and stability parameters of composts prepared with a wide range of organic wastes. **Bioresource Technology**, v. 63, p. 91-99, 1998.
- [11] WORKSHOP SUL - AMERICANO SOBRE USOS ALTERNATIVOS DE RESÍDUOS DE ORIGEM FLORESTAL E URBANA, 1997, Curitiba. Anais. Colombo: Embrapa-CNPQ, 1997. p. 28-48.
- [12] PEREIRA NETO, J. T. **Manual de Compostagem**. UNICEF, Belo Horizonte, p. 56, 1996.
- [13] MASON, C. F. **Decomposição**. EDUSP, São Paulo, Temas de Biologia, v. 18, 1980.
- [14] MAIA, C. M. B. F.; SIMONELLI, F.; MANGRICH, A. S. Spectroscopic characterization of organic structures and organic-inorganic interactions on paper mill sludge. **Acta Hydrochimica et Hydrobiologica**, v. 28, n. 7, p. 372-377, 2000.
- [15] MATHUR, S. D. S. P. Evaluation of respiration-based methods for measuring microbial biomass in metal-contaminated acidic mineral and organic soils. **Soil Biology and Biochemistry**, v. 21, n. 3, p. 431-436, 1989.

- [16] MATHUR, R.; PETERS, L. K. Adjustment of wind fields for application in air pollution modeling. **Atmospheric Environment. Part A. General Topics**, v. 24, n. 5, p. 1095-1106, 1990.
- [17] RAMIREZ F.; GONZALEZ V.; CRESPO M. Ammoxidized kraft lignin as a slow-release fertilizer tested on *Sorghum vulgare*. **Bioresource Technol**, v. 61, n. 1, p. 43-46, jul. 1997.
- [18] RYCKEBOER, J.; MERGAERT, J.; COOSEMANS, J.; DEPRINS, K.; SWINGS, J. Microbiological aspects of biowaste during composting in a monitored compost bin. **Journal of Applied Microbiology**, v. 94, p. 127-137, 2003.
- [19] GARCÍA-GÓMEZ, A.; ROIG, A.; BERNAL, M. P. Composting of the solid fraction of olive mill wastewater with olive leaves: organic matter degradation and biological activity. **Bioresource Technology**, v. 86, p. 59-64, 2003.
- [20] PAREDES, C.; BERNAL, M. P.; CEGARRA, J.; ROIG, A. Bio-degradation of olive mill wastewater sludge by its co-composting with agricultural wastes. **Bioresource Technology**, v. 85, p. 1-8, 2002.
- [21] PAREDES, C.; BERNAL, M. P.; ROIG, J.; CEGARRA, J. & SÁNCHEZ-MONEDERO, M. A. Influence of the Bulking Agent on the degradation of olive-mill wastewater sludge during composting. **International Biodeterioration & Biodegradation**, p. 205-210, 1996.

- [22] SALIBA, E. O. S.; RODRIGUEZ, N. M.; MORAIS, S. A. L.; PILÓ-VELOSO, D. Ligninas- métodos de obtenção e caracterização química. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 31, n. 5, p. 917-928, 2001.
- [23] ADLER, E. Lignin-past, present and future. **Wood Science Technology**, v. 11, p. 169-218, 1977.
- [24] MANGRICH, A. S.; STAINSACK, J.; MAIA, C. M. B. F.; SANTOS, C. J. P.; NAKAGAKI, S. Supramolecular Structure in Complexes of VO^{2+} and Cu^{2+} with Synthetic Humic Acid. In: XI BMIC, 2002, Ouro Preto. Anais. Ouro Preto: 2002, p. 95.
- [25] MANGRICH, A. S. **Caracterização de Complexos de Substâncias Húmicas com VO^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+}** . Rio de Janeiro, 1983. Tese (Doutorado em Química Orgânica) – Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- [26] NOVOTNY, E. H.; BLUM, W. E. H.; GERZABEK, M. H.; MANGRICH, A. S. Soil management system effects on size fractionated humic substances. **Geoderma**, v. 92, p.87-109, 1999.
- [27] SAAB, C. S. **Caracterização da matéria orgânica em gleissolos por espectroscopias de EPR, RMN, IV E UV-Visível**. São Carlos, 1999. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos.
- [28] STAINSACK, J. **Estudo de estruturas de Melaninas Sintéticas através da interação com íons Metálicos Paramagnéticos**. Curitiba, 1998. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) – Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná.

- [29] WEBER, J. The formation of humic substances. Disponível em <<http://www.ar.wroc.pl/~weber/powstaw2.htm>> Acesso em: 08 fev. 2001.
- [30] STEVENSON, F. J. Biochemistry of the formation of humic substances. In: WILEY, J. **Humus Chemistry**. New York, 1982. p. 195-219.
- [31] MANGRICH, A. S. **Cadernos de EPR – LABEPR**. Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, 1998.
- [32] WAKSMAN, S. A. **The actinomycetes**. Baltimore. Williams & Wilkins, Available in microform, v. 3, 1959, 1962.
- [33] FILLEY, T. R.; CODY, G. D.; GOODELL, B.; JELLISON, J.; NOSER, C.; OSTROFSKY, A. Lignin demethylation and polysaccharide decomposition in spruce sapwood degraded by brown rot fungi. **Organic Geochemistry**, v. 33, p. 111-124, 2002.
- [34] MANGRICH, A. S.; LERMEN, A. W.; SANTOS, E. J.; GOMES, R. C.; COELHO, R. R. R.; LINHARES, L. F.; SENESI, N. Electron paramagnetic resonance and ultraviolet-visible spectroscopic evidence for copper porphyrin in actinomycetes melanins from Brazilian soils. **Biol. Fert. Soil**, v. 26, p. 341-345, 1998.
- [35] SCHNITZER, M. KHAN, S. U. Soil Organic Matter. Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1978, p. 1-64.
- [36] SAAR, R. A., WEBER, J. H. Fulvic acid: modifier of metal-ion chemistry. **Science Technology**, v. 16, p. 510-517, 1982.

- [37] SCHNITZER, M.; KHAN, U. S. Humic substances in the environment. **Dekker**, New York, 1972.
- [38] PAIM, S.; LINHARES, L. F.; MANGRICH, A. S.; MARTIN, J. P. Characterization of fungal melanines and soil humic acids by chemical analysis and infrared spectroscopy. **Biology and Fertility Soil**, v. 10, p. 72-76, 1990.
- [39] SCHULTEN, H. R.; LEINWEBER, P.; SORCE, C. Composition of organic matter in particle-size fractions of agricultural soil. **J. Soil Sci.**, v. 44, p. 667-691, 1993.
- [40] MANGRICH, A. S.; VUGMAN, N. V. Vanadyl Ethylenediamine Tetraacetate in stretched Polyvinyl Alcohol Films – determination of orientation distribution by ESR spectroscopy. **Chem. Physic**, v. 146, p. 257, 1990.
- [41] GOMES, R. C.; MANGRICH, A. S.; COELHO, R. R. R.; LINHARES, L. F. Elemental, Functional Group and Infrared Spectroscopic Analysis of Actinomycetes Melanins from Brazilian Soils. **Biol. Fert. Soil**, v. 21, p. 84-88, 1996.
- [42] CHAN. PAUL, L. S.; GRIFFITHS, D. A. The Vermicomposting of pre-treated pig manure. **Biol. Waste**, v. 24, p. 57-69, 1988.
- [43] MANGRICH, A. S.; MACHADO, V. G.; TRAGHETTA, D. G.; LOBO, M. A.; GUIMARÃES, E. criterious preparation and characterization of earthworm-composts in view of animal waste recycling. part ii. a synergistic utilization of EPR and ¹H-NMR spectroscopies on the characterization of humic acids from composts. **J. Braz. Chem. Soc**, v. 11, n. 2, p. 164-169, 2000.

[44] GUIMARAES, E.; MANGRICH, A. S.; MACHADO, V. G. et al. Criterious preparation and characterization of earthworm-composts in view of animal waste recycling. Part II. A synergistic utilization of EPR and H-1 NMR spectroscopies on the characterization of humic acids from vermicomposts. **J. Brazil Chem. Soc**, v. 12, n. 6, p. 734-741, 2001.

[45] YOU, S. J.; YIN, Y.; ALLEN, H. E. Partitioning of organic matter in soils: effects of pH and water / soil ratio. **Science of the Total Environment**, v. 227, p. 155-160, 1999.

[46] SCHNITZER, M.; CELI, L.; NÈGRE, M. Analysis of carboxyl groups in soil humic acids by a wet chemical method, Fourier-Transform Infrared spectrophotometry, and solution-state carbon-13 nuclear magnetic resonance. A comparative study. **Soil Science**, v. 123, n. 3, p. 189-197, 1997.

[47] MASINI, J. C.; ABATE, G.; LIMA, E. C.; HAHN, L. C.; NAKAMURA, M. S.; LICHTIG, J.; NAGATOMY, H. R. Comparison of methodologies for determination of carboxylic and phenolic groups in humic acids. **Analytica Chimica Acta**, v. 364, p. 223-233, 1998.

[48] NOVOTNY, E. H. **Extração, fracionamento e caracterização espectroscópica da matéria orgânica do solo**. Curitiba, 1997. Dissertação (mestrado em ciência do solo) - Setor de Ciências Agrárias, Universidade Federal do Paraná.

[49] DRAGO, R. S. **Physical methods for chemistry**. 2. ed. Orlando: Saunders, 1992.

[50] PARISH, R. V. **NMR, NQR, EPR and Mössbauer spectroscopy in inorganic chemistry**. London: Elis Horwood, 1990.

- [51] GOODMAN, B. A.; HALL, P. L. Electron paramagnetic resonance spectroscopy. In: WILSON, M. J. **Clay Mineralogy: Spectroscopic and Chemical Determinative Methods**. London: Chapman & Hall, 1994.
- [52] BUNCE, N. J. Introduction to the interpretation of electron spin resonance spectra of organic radicals. **J. Chem. Educ**, 1987.
- [53] SENESI, N. Application of Electron Spin Resonance (ESR) Spectroscopy in Soil Chemistry. **Advances in soil science**, New York: Springer, v. 14, 1990.
- [54] COELHO NETO, J. A. Processamento de sinais de ressonância paramagnética eletrônica. Projeto de um sistema de varredura rápida para R.P.E. Rio de Janeiro, 1992. Dissertação (Mestrado em Ciências - física da matéria condensada) - Instituto de Física, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- [55] GIL, V. M. S. e GERALDES, C. F. G. C. **Ressonância Magnética Nuclear**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1987.
- [56] MARTIN – NETO, L.; NASCIMENTO, O.R.; TALAMONI, J.; POPPI, N. R. EPR of micronutrients-humic substances complexes extracted from a brazilian soil. **Soil Science**, v. 151, n. 5, p. 377, 1991.
- [57] MARTIN NETO, L.; ROSSEL, R.; SPOSITO, G. Correlation of spectroscopic indicators of humification with mean annual rainfall along a temperate grassland climosequence. **Geoderma**, v. 81, p. 305-311, 1998.
- [58] FRIEDERMANN G. R. **Síntese e caracterização química e espectro-eletróquímica de compostos macrocíclicos do tipo dibenzo-tetraazaanulenos análogos**

a metaloporfirinas. Curitiba, 2001. 163 f. Dissertação (Mestrado em química Inorgânica) – Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná.

[59] FRIEDERMANN, G. R.; NAKAGAKI, S.; MANGRICH, A. S.; CUNHA, C. J. Quantitative EPR - a method to quantify a degradation of Nickel(II) Dibenzo-tetraaza-anulene, 2002, sendo submetido.

[60] GONÇALVES, A. B.; MANGRICH, A. S.; ZARBIN, A. J. G. Polymerization of pyrrole between the layers of α - Tin (IV) Bis (hydrogenphosphate). **Synthetic Metals: The Journal of Electronic Polymers and Electronic Molecular Metals**. v. 114, p. 119-124, 2000.

[61] SENESI, N. Application of electron spin resonance (ESP) spectroscopy in soil chemistry. **In: Advances in soil science**. Springer Verlag, New York INC, v. 14, p. 77-130, 1990.

[62] PICCOLO, A., STEVENSON, F.J. Infrared spectra of Cu^{2+} Pb^{2+} and Ca^{2+} complexes of soil humic substances. **Geoderma**, v. 27, p. 195-208, 1982.

[63] STEVENSON, F. J.; GOH, K. M. Infrared spectra of humic acids and related substances. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 35, p. 471-483 1971.

[64] SILVERSTEIN, R. M.; BASSIER, G. C.; MORRITT, T. C. **Identificação Espectroscópica de Compostos Orgânicos**. Ed. Guanabara Koogan S. A., 1971.

[65] MANGRICH, A. S. **“Química do Solo” DQ/UFPR**, Curitiba -PR, 2000.

[66] SCHNITZER, M.; GUPTA, U. C. Determination of Acidity in Soil Organic Matter. **Soil Science Society Proceedings**, p. 274-277, 1965.

[67] HELBURN, R. S.; MCCARTHY, P. Determination of some redox properties of humic acid by alkaline ferricyanide titration. **Analytica Chimica Acta**, v. 295, p. 263-272, 1994.

[68] STRUYK, Z.; SPOSITO, G. Redox Properties of Standard Humic Acids. **Geoderma**, v. 102, p. 329-364, 2001.

[69] BERNAL, C.; COUTO, A. B.; BREVIGLIERI, S. T.; CAVALHEIRO, E. T.G. Influência de alguns parâmetros experimentais nos resultados de Análises Calorimétricas Diferenciais-DSC. **Química Nova**, v. 25, n. 5, p. 849-855, 2002.

[70] Isolation of IHSS soil fulvic and humic acids. Disponível em: <www.ihss.gatech.edu/soilhafa.html> Acesso em: 06 maio 2001.

[71] SILVA, L. **Estruturas químicas de ácidos húmicos de sedimentos de mangue e o nível de poluição ambiental**. Curitiba, 2001. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) – Setor de Ciências Exatas, Universidade Federal do Paraná.

[72] PRADO, A. G. S.; SOUZA, S. M.; SILVA, W. T. L.; REZENDE, M. O. O. Desenvolvimento de um sistema de filtração e titulação para determinação da acidez de ácidos húmicos. **Química Nova**, v. 22, n. 6, p. 894-896, 1999.

[73] RAO, T. S.; DABKE, R. B.; BIRADAR, B. S. Equilibrium Constant of the Oxidation of Ascorbic Acid (Vitamin C). **Journal of Chemical Education**, v. 71, n. 5, p. 438-440, 1994.

- [74] JERZYKIEWICZ, M.; DROZD, J.; JEZIERSKI, A. Organic radicals and paramagnetic metal complexes in municipal solid waste composts. An EPR and chemical study. **Chemosphere**, v. 39, n. 2, p. 253-268, 1999.
- [75] CHEN, Y.; SENESI, N.; SCHNITZER, M. Information provided on humic substances by E4/E6 ratio. **Soil Sci. Soc. Am. J.**, Madison, v. 41, p. 352-358, 1977.
- [76] RASHID, M. A. **Geochemistry of marine humic compounds**. Springer Verlag, New York: 1985.
- [77] DEIANA, S.; GESSA, C.; MANUNZA, B. Analytical and spectroscopic characterization of humic acids extracted from sewage sludge, manure, and wormcompost. **Soil Science**, v. 150, p. 419-424, july, 1990.
- [78] MIIKKI, V.; SENESI, N.; HÄNNINEN, K. Characterization of humic material formed by composting of domestic and industrial biowastes. **Chemosphere**, v. 34, n. 8, p. 1639-1651, 1997.
- [79] PICCOLO, A.; STEVENSON, F. J. Infrared spectra of Cu^{2+} , Pb^{2+} , and Ca^{2+} complexes of soil humic substances. **Geoderma**, v. 27, p. 195-208, 1982.
- [80] SANTOS, G. A.; CAMARGO, F. A. O. **Fundamentos da matéria orgânica do solo. Ecossistemas tropicais e subtropicais**. Porto Alegre: Gênese, 1999.
- [81] FOKEN, U.; LIEBEZEIT, G. Distinction of marine and terrestrial origin of humic acids in North Sea surface sediments by absorption spectroscopy. **Marine Geology**, v. 164, p. 173-181, 2000.

[82] YARIV, S. Study of the adsorption of organic molecules on clay minerals by differential thermal analysis. **Thermochimica Acta**, v. 88, p. 46-68, 1985.

[83] LEINWEBER, P.; SCHULTEN, H. R. Differential thermal analysis, thermogravimetry and in-source pyrolysis-mass spectrometry studies on the formation of soil organic matter. **Thermochimica Acta**, v. 200, p. 151-167, 1992.

[84] PEURAVUORI, J.; PAASO, N.; PIHLAJA, K. Kinetic study of the thermal degradation of lake aquatic humic matter by thermogravimetric analysis. **Thermochimica Acta**, v. 325, p. 181-193, 1999.

[85] GUIMARÃES, E. **Caracterização química, espectroscópica e por análise térmica de ácidos húmicos e vermicompostos obtidos de esterco de diferentes animais**. Curitiba, 1997. 110 f. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) – Setor de Ciência Exatas, Universidade Federal do Paraná.

[86] MACBRIDE, M. B. Transition metal binding in humic acids: An ESR study. **Soil Science**, v. 126, p. 200-209, 1978.

[87] HUHEEY, J. E. Inorganic Chemistry: principles of structure and reactivity. New York: Harper International Edition, 1972.

[88] SCHNITZER, M.; CELI, L.; NÈGRE, M. Analysis of carboxyl groups in soil humic acids by a wet chemical method, Fourier-Transform Infrared spectrophotometry, and solution-state carbon-13 nuclear magnetic resonance. A comparative study. **Soil Science**, v. 123, n. 3, p. 189-197, 1997.

[89] MAIA, C. M. B. F. **Acompanhamento do processo de compostagem da serragem de Pinus taeda pelas características químicas e espectroscópicas das substâncias húmicas em formação.** Curitiba, 2003. Tese de doutorado em andamento.

[90] SZILÁGYI, M. Reduction of Fe^{+3} ion by humic acid preparations. **Soil Science**, v. 111, p. 233-245, 1971.

[91] KEPPLER, F.; EIDEN, R.; NIEDAN, V.; PRACHT, J. & SCHOLER, H. F. Halocarbons produced by natural oxidation processes during degradation of organic matter. **Nature**, v. 403, p. 298-301, 2000.

ANEXOS

TRANSFORMAÇÕES QUÍMICAS DA MATÉRIA ORGÂNICA DURANTE A COMPOSTAGEM DE RESÍDUOS DA INDÚSTRIA MADEIREIRA

QUÍMICA NOVA, ACEITO EM 2003.

Cristiane R. Budziak, Claudia M.B.F. Maia e Antonio S. Mangrich*

Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, CP 19081, 81531-970 Curitiba - PR

*e-mail: mangrich@quimica.ufpr.br

CHEMICAL TRANSFORMATIONS OF ORGANIC MATTER DURING THE COMPOSTAGE PROCESS OF WOOD INDUSTRY WASTES (RESIDUES). Composting of sawdust and paper mill sludge, using a "*Kneer*" process reactor, was studied in an attempt to elaborate upon organic matter (OM) transformation during the process and to define parameters to measure the compost maturity level. Temperature, electron paramagnetic resonance (EPR) data, ash and C, H, N and S contents, and a spectroscopic method using ultraviolet-visible (UV-VIS) for alkaline (pH = 8.5) and solid samples was used to study the maturity of the compost samples. These parameters were measured in 6 humic acids (HA) extracted from the compost samples during 29 days. The results of this work showed that the "*Kneer*" process is efficient to transform ligno-cellulitic residues, in a short time (29 days), in an organic fertilizer material with application perspectives.

Keywords: Humic acid structures; composting of sawdust; paper mill sludge.

INTRODUÇÃO

A matéria orgânica de solos, águas e sedimentos orgânicos

Devido ao seu papel vital na manutenção da qualidade do solo, o húmus, ou matéria orgânica do solo (MOS), é fator chave das modernas práticas de manejo sustentado da terra. A conservação e o aumento do húmus no solo exerce efeitos benéficos no suprimento dos nutrientes para as plantas, na estrutura e na compactabilidade do solo, e na capacidade de retenção de água¹.

A MOS designa um conjunto de substâncias altamente heterogêneo que inclui numerosos compostos de carbono, variando de açúcares, proteínas e outros constituintes biológicos, ácidos orgânicos de baixas massas moleculares, como os ácidos acético e oxálico, quase todos facilmente mineralizáveis, até o conjunto complexo de produtos recalcitrantes resultantes de transformações químicas e microbianas da MOS, as substâncias húmicas (SH). Os principais constituintes das SH, tanto quantitativa quanto qualitativamente, são os ácidos húmicos (AH)².

Recentemente uma discussão emergiu na comunidade científica sobre o tipo real de estrutura molecular dos AH: se constituídos de estruturas macromoleculares como sempre se afirmou, ou se de estruturas supramoleculares, resultantes da associação de blocos moleculares relativamente pequenos, através de ligações de hidrogênio, associações de orbitais $\pi - \pi$, ou usando íons metálicos como Fe(III), Al(III) ou Cu(II) como mordentes³.

Em ciências húmicas composição refere-se a funcionalidade e às moléculas componentes. Normalmente, os cientistas de SH definem as estruturas químicas dos AH como macromoléculas complexas constituídas de diferentes estruturas aromáticas e alifáticas com funções carboxílicas e fenólicas. Estas estruturas estão ligadas a peptídeos e outros compostos contendo nitrogênio e carboidratos em pequenas quantidades⁴. Dados de espectroscopias de ressonância paramagnética eletrônica, fotoacústica, infravermelho e cálculos de combinação linear de orbitais atômicos - orbitais moleculares - e de campo ligante (CLOA-OM-CL) foram utilizados para estudar a conexão de blocos de

AH através da complexação com metais. Determinou-se o caráter da ligação e o tipo de sítio da matéria orgânica, que se ligava a íons vanadilo, de AH naturais⁵ e sintéticos⁶ para formar grandes blocos moleculares. Nestes casos constatou-se que as estruturas supramoleculares formavam-se através da união de grupos salicilatos das estruturas dos blocos moleculares menores e os íons VO(II) como pontes. Mais recentemente utilizou-se as sondas paramagnéticas VO(II), como modelo de ácido duro, e Cu(II) como modelo de ácido mole para estudo de sítios de complexação de íons metálicos em estruturas de melaninas sintéticas⁷. Melaninas sintetizadas por fungos e actinomicetos no solo são precursoras de AH⁸⁻¹⁰.

Os resíduos da indústria madeireira no Brasil

Segundo a Food and Agriculture Organization das Nações Unidas (FAO), a indústria madeireira movimentou no mundo, US\$ 450 bilhões em 1999. Por isso o BNDES ressalta a necessidade de se investir em reflorestamento no Brasil. Em 2001, o PIB florestal brasileiro atingiu R\$ 21 bilhões, com exportações de US\$ 4 bilhões. Para a Sociedade Brasileira de Silvicultura (SBS)¹¹, o potencial do nosso país, que possui a segunda maior cobertura florestal do mundo, é de ultrapassar US\$ 11 bilhões com vendas externas em 2010. A produção de madeira de reflorestamento no Brasil, principalmente com *Pinus taeda* e *Eucalyptus grandis*, vem crescendo de forma acentuada. Somente o Estado do Paraná produziu, em 2000, 22,8 milhões de m³ de madeira retirada de suas florestas plantadas¹¹. Considerando-se que a eficiência de aproveitamento tenha sido de 50%, a industrialização deste volume gerou cerca de 11,4 milhões de m³ de rejeitos¹²⁻¹³.

Normalmente parte dos rejeitos é queimada a céu aberto e parte, principalmente serragem, é removida para aterros inadequados, acarretando o desprendimento de chorumes, de alta carga orgânica tóxica, provocando danos ao ambiente, principalmente em córregos, rios e mananciais de uso municipal^{12,13}.

A alternativa de aproveitamento da serragem como fertilizante orgânico, em aplicação direta no solo, leva a imobilização de nutrientes essenciais e altas concentrações de espécies químicas reduzidas,

sendo típicas as presenças de Mn^{2+} e Fe^{2+} , em vez de MnO_2 e Fe^{3+} , respectivamente. O baixo teor de N nas estruturas químicas da serragem é um fator desfavorável para a sua degradação microbiológica¹⁴, levando a necessidade da adição de outros materiais, mais ricos em N, com vista ao aumento da relação N/C. O lodo dos despejos de fábricas de papel e celulose, também ricos em estruturas de lignina, contem maiores concentrações de compostos de nitrogênio e fósforo para facilitar a sua biodegradação. Este lodo pode ser utilizado em mistura com serragem para formar material com maior relação N/C, que a serragem pura.

A lignina

É um polímero derivado de grupos fenilpropanóides denominados C_6C_3 ou, simplesmente unidades C_9 , repetidas de forma irregular, que têm sua origem na polimerização desidrogenativa do álcool coniferílico. As ligninas são formadas a partir de três precursores básicos, que são os álcoois p-cumarílico, coniferílico e sinapílico (Figura 1). Algumas ligninas consistem de polímeros fenilpropanóides, da parede celular, altamente condensados e muito resistentes à degradação. Eles são compostos de unidades, *p*-hidroxifenila (H), guaiacila (G) e siringila (S) (Figura 2), em proporções diferentes, de acordo com sua origem.

As madeiras duras, ou angiospermas, contem ligninas formadas principalmente de unidades G e S. As madeiras moles, ou gimnospermas, possuem ligninas formadas fundamentalmente de unidades G. Ligninas de gramíneas compreendem unidades G-S-H. Existem, no entanto, ligninas de certas espécies de gimnospermas e de gramíneas que apresentam abundância de unidades G e S. O grupo metoxílico é considerado um grupo funcional característico de ligninas e seus derivados¹⁵.

Figura 1. Precursores básicos na formação da molécula de lignina

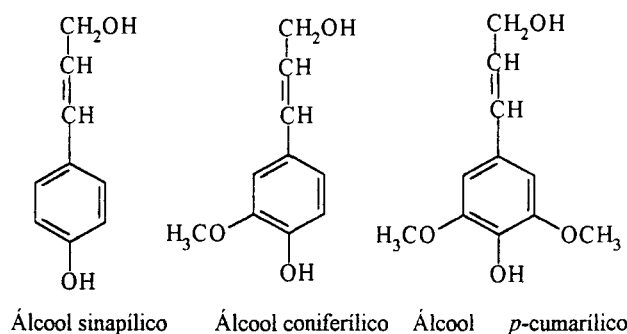
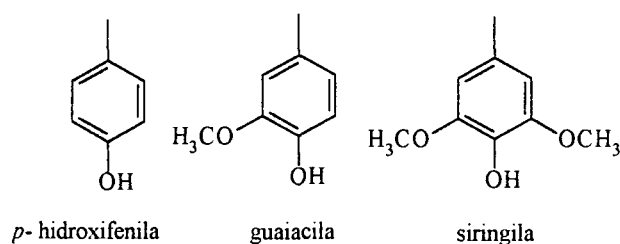


Figura 2. Principais unidades aromáticas presentes na molécula de lignina



A compostagem

A compostagem é um processo biológico aeróbio de tratamento e estabilização de resíduos orgânicos para a produção do composto, nome dado ao fertilizante orgânico assim produzido¹². Durante a compostagem, a matéria orgânica é decomposta principalmente através da ação de microrganismos e enzimas, resultando na fragmentação gradual e oxidação dos detritos¹².

Há quatro caminhos distintos propostos para síntese de substâncias húmicas no ambiente⁴, os quais podem também ocorrer na formação de SH durante a compostagem: a) amino compostos de síntese microbiana reagem com ligninas modificadas; b) polifenóis oxidados a quinonas reagem com amino compostos; c) reação de açúcares redutores com amino compostos; d) polimerização de melaninas produzidas por fungos e por actinomicetos do solo. No último mecanismo, estruturas orgânicas simples são transformadas em material condensado de cor escura com teores de nitrogênio relativamente altos. A aromatização das estruturas das SH é consequência de atividade microbiana⁸⁻¹⁰ e, também, das estruturas químicas do material de partida.

Filley *et al.*¹⁶ estudando a atividade de fungos *basidiomicetos* em madeira apodrecida (podridão parda) de florestas de coníferas (*Pinus taeda*), verificaram que durante a degradação de lignina e celulose, simultaneamente, os grupos metoxílicos de ligninas são removidos, gerando grupos aromáticos ricos em hidroxilas, produzidos abundantemente na forma *orto*-di-hidroxi (catecol). O mecanismo de “podridão parda” envolve a ação da química de Fenton ($\text{Fe}^{+2} + \text{H}_2\text{O}_2$) para a produção de anions e radicais hidroxilas. Os compostos fenólicos produzidos pela ação do fungo são queladores de ácidos duros, como íons Fe^{3+} , e fonte de elétrons na redução destes íons férricos.

Neste trabalho estudou-se a compostagem de serragem em reator do tipo “Kneer”, o qual utiliza oxigenação forçada do material, melhorando-se a relação N/C pela adição de lodo de fábrica de celulose¹³.

A compreensão da química do processo de compostagem pode contribuir para definir parâmetros químicos que expressem a qualidade agro-ambiental do composto obtido. Para isto, acompanhavam-se as alterações químicas e espectroscópicas de AH extraídos de amostras de composto, para se determinar o grau de maturidade de compostos de serragem de *Pinus taeda* em mistura com lodo de fábrica de celulose, em diferentes dias de compostagem.

PARTE EXPERIMENTAL

A compostagem da serragem de *Pinus taeda* e lodo de fábrica de papel e celulose foi acompanhada em reator e com capacidade para 13 toneladas de material de partida, pelo processo “Kneer”. O material para a compostagem foi preparado por homogeneização dos substratos em proporção de 50% em volume de cada constituinte e adição de água para se obter uma massa pastosa. O equipamento utilizado faz parte da Usina Piloto da Empresa Tibagi Empreendimentos Ambientais, que está instalada na periferia do município de São José dos Pinhais - PR. O reator funciona com controle automático de um microcomputador, e sob fluxo forçado de ar e leitura constante da temperatura. Amostras do material foram tomadas nos seguintes tempos de compostagem: 0 (A0), 2 (A1), 8 (A2), 15 (A3), 22 (A4) e 29 dias

(A5). As amostras foram transportadas para o laboratório em sacos de plástico incolores, apropriados para amostragem de solos e sedimentos, secas a 60 °C, moídas e peneiradas (peneira de 2 mm) e armazenadas em refrigerador (~5 °C). Os ácidos húmicos (AH) foram extraídos de cada amostra por solubilização em álcali e precipitação em ácido¹⁷. Após a extração, as amostras de AH foram secas a 60°C e maceradas, e armazenadas em refrigerador. Os espectros de amostras líquidas, na região do UV-VIS, foram obtidos em espectrofotômetro Shimadzu UV-2401 PC, a partir de solução de 3 mg de AH solubilizados em 10 mL de solução de NaHCO₃ 0,05 mol L⁻¹ (pH = 8,5). Para a obtenção dos espectros das amostras de AH no estado sólido equipou-se o espectrofotômetro Shimadzu UV-2401PC com o acessório esfera de integração. Os espectros de RPE foram registrados na faixa de campo magnético de 50 G, em espectrômetro Bruker ESP 300E operando em banda -X (9,5 GHz) empregando 100 kHz de frequência de modulação e 2 G de amplitude de modulação. Os teores de radicais livres orgânicos (spins g⁻¹ AH) foram determinados usando-se a aproximação (intensidade da linha de EPR X ΔH_{pp}^2), onde ΔH_{pp} é a largura da linha. As áreas das linhas de EPR foram calibradas com áreas correspondentes do sinal de EPR de uma amostra referência (weak pitch) de fator g (2,0028) e teor de radicais livre conhecido, obtida da Bruker.

Para a análise elementar (C, H, N e S) utilizou-se equipamento Fisons mod. EA 1108 CHNS, e as cinzas e umidade foram determinadas através da análise termogravimétrica em equipamento Netzach modelo STA 409 utilizando-se velocidade de aquecimento de 8 °C min⁻¹, sob atmosfera dinâmica de O₂ e N₂, com vazão de gás de 100 mL min⁻¹.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta as variações do número de spins por grama de AH, fator g e temperatura de compostagem para as amostras de ácido húmico, ao longo dos 29 dias da compostagem, de AHA0 a AHA5. Do início, amostra A0, até a amostra A1, aos 2 dias, o processo passou da fase mesofílica, onde atuam fungos, bactérias e actinomicetos, para a fase termofílica, onde atuam mais vigorosamente actinomicetos e bactérias. Neste período de 2 dias a temperatura passou de 26 °C para 65 °C. Da amostra

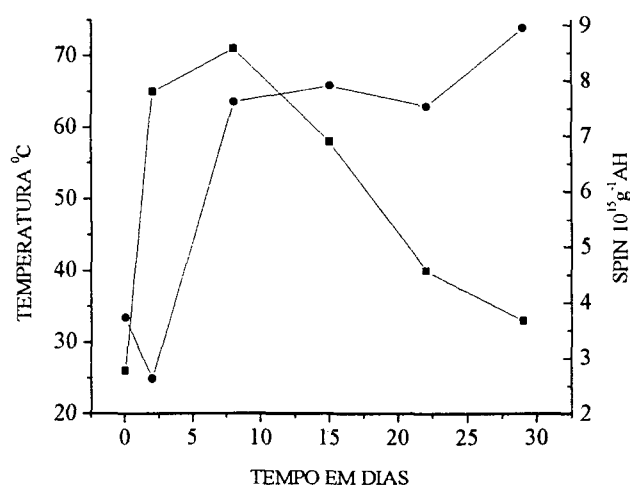
A1, aos 2 dias, para a amostra A2, aos 8 dias, a temperatura subiu mais lentamente, até o máximo de 70 °C. Aos 15 dias de compostagem, amostra A3, o composto passou do reator para o pátio da fábrica, onde passou a ser revolvido, periodicamente, com auxílio de trator.

Tabela 1. Número de spins por grama de AH, fator g e temperatura, ao longo dos 29 dias de compostagem.

| Amostras | Spin g ⁻¹ AH | Fator g | Temperat. °C |
|----------|-------------------------|---------|--------------|
| AHA0 | 3,73 x 10 ¹⁵ | 2,0033 | 26 |
| AHA1 | 2,63 x 10 ¹⁵ | 2,0033 | 65 |
| AHA2 | 7,62 x 10 ¹⁵ | 2,0034 | 71 |
| AHA3 | 7,92 x 10 ¹⁵ | 2,0033 | 58 |
| AHA4 | 7,54 x 10 ¹⁵ | 2,0033 | 40 |
| AHA5 | 8,96 x 10 ¹⁵ | 2,0033 | 33 |

Neste período a temperatura diminuiu constantemente até próximo da temperatura ambiente, e foram coletadas as amostras A4, aos 22 dias de compostagem, e A5 aos 29 dias.

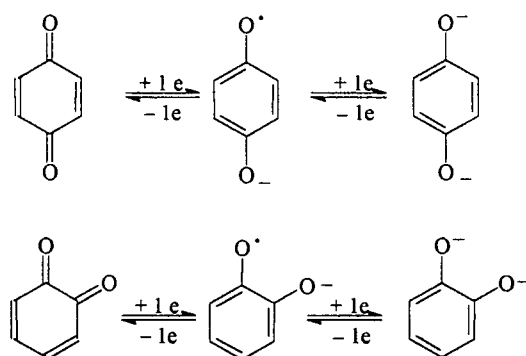
Figura 3. Correlação entre a temperatura do material compostado quando da coleta da amostra (!) e o número de spins por grama de AH (.)



A Figura 3 apresenta a correlação entre temperatura do material em compostagem e o número de spins por grama dos AH extraídos. Observa-se que, no início, na fase termofílica, os dois parâmetros apresentam alguma correlação, até a amostra A3. A seguir a temperatura do sistema cai e o teor de radicais livres orgânicos oscila atingindo o valor máximo na amostra A5.

Os fatores g de EPR, com valores de 2,0033 a 2,0034, correspondem a estruturas de *orto*- e/ou *para*-semiquinonas formadas durante o processo de compostagem. Estas semiquinonas estão como intermediários nas reações de redox de *orto*- e/ou *para*-difenolatos a *orto*- e/ou *para*-quinonas (Figura 4). Considerando-se as estruturas de guaiacila e siringila, (componentes da lignina de madeira mole ou gimnosperma), ambas contendo estruturas *orto*-hidroximetoxila, conclui-se que os radicais livres orgânicos determinados, com $g \approx 2,0033$, correspondem a *orto*-semiquinonas, formadas na cisão homolítica: $\phi\text{-O-CH}_3 \rightarrow \phi\text{-O}^\bullet + \bullet\text{CH}_3$.

Figura 4. Semiquinonas produzidas pela redução de quinonas ou pela oxidação de *para*- e *orto*- difenóis



A Tabela 2 apresenta os resultados de umidade e matéria orgânica das amostras de ácidos húmicos, assim como do lodo biológico e da serragem pura. Verifica-se que, em geral, o teor de MO diminui com o tempo de compostagem, sugerindo a perda de CO_2 e CH_4 durante o processo.

Tabela 2. Percentagens de umidade e matéria orgânica (MO), em base seca, das amostras de AH, lodo e serragem. Dados obtidos por termogravimetria.

| Amostras | Umidade % | MO % |
|----------|-----------|-------|
| AHA0 | 9,06 | 96,71 |
| AHA1 | 10,28 | 91,91 |
| AHA2 | 7,22 | 94,73 |
| AHA3 | 9,65 | 88,09 |
| AHA4 | 9,12 | 88,12 |
| AHA5 | 6,10 | 84,84 |
| Lodo | 11,00 | 91,32 |
| Serragem | 9,15 | 94,94 |

A Tabela 3 mostra os dados de análise elementar para os AH, de AHA0 até AHA5, mais dados médios de AH de vários solos de diferentes latitudes¹⁸, e do lodo e da serragem. Segundo Rashid¹⁹ dependendo da fonte da matéria orgânica (MO), o grau de humificação, a massa molar e as condições ambientais, a composição elementar das substâncias húmicas (SH) pode variar consideravelmente.

Ao contrário do que ocorre em síntese, ou análises químicas comuns, onde a análise elementar é utilizada para se estabelecer composição molecular, em química de SH, a análise elementar é importante para se ter idéia do tipo de estrutura e funções orgânicas das moléculas que compõem as SH de diferentes ambientes, ou diferentes graus de maturação.

Neste trabalho, as percentagens de C e H diminuem e depois aumentam durante a compostagem. As percentagens de C são sempre menores, e as de H sempre maiores que as médias encontradas para AH de solos. As percentagens relativas de N oscilam em média acima de 4%, e são sempre maiores que aquelas encontradas para AH de solos. As percentagens de S diminuem e as percentagens de O aumentam e depois diminuem, com o desenvolvimento da compostagem, e são sempre menores que as encontradas para a média dos AH de solos. Os valores das razões atômicas N/C, outro dado típico de química de SH, mantêm-se constantes, durante o processo de compostagem, e maiores que as médias para AH de solos. Elas têm sido usadas para identificar a fonte da matéria orgânica. Razões N/C mais elevadas indicam estruturas orgânicas mais alifáticas e proteináceas²⁰. Razões H/C altas, como no caso deste trabalho, indicam também estruturas mais alifáticas. As razões O/C aumentam e diminuem de valor no decorrer da compostagem, indicando processos oxidativos mais fortes no início da compostagem. A amostra AH05 possui a mais alta razão H/C e a segunda mais baixa razão O/C, sugerindo estruturas orgânicas mais reduzidas do que as amostras iniciais.

Tabela 3. Resultados de análise elementar de C, H, N, S e O e suas respectivas razões atômicas.

| Amostras | % C | % H | % N | % S | % O* | N/C | H/C | O/C |
|----------|-------|------|------|------|-------|-------|------|------|
| AHA0 | 52,72 | 6,04 | 4,14 | 7,84 | 29,26 | 0,07 | 1,37 | 0,42 |
| AHA1 | 50,55 | 5,86 | 4,50 | 6,38 | 32,71 | 0,07 | 1,39 | 0,48 |
| AHA2 | 48,98 | 5,48 | 3,92 | 6,66 | 34,96 | 0,07 | 1,34 | 0,53 |
| AHA3 | 51,31 | 5,77 | 4,32 | 5,94 | 32,66 | 0,07 | 1,35 | 0,48 |
| AHA4 | 50,70 | 5,91 | 4,35 | 5,66 | 33,38 | 0,07 | 1,40 | 0,49 |
| AHA5 | 52,88 | 6,36 | 4,76 | 5,87 | 30,13 | 0,08 | 1,44 | 0,43 |
| AH solo | 56,2 | 4,7 | 3,2 | 0,8 | 35,5 | 0,05 | 1 | 0,48 |
| Lodo | 47,57 | 5,59 | 4,15 | 7,33 | 35,36 | 0,07 | 1,41 | 0,56 |
| Serragem | 52,71 | 5,67 | 1,55 | - | 40,07 | 0,025 | 1,29 | 0,57 |

%O* determinada por diferença.

Os espectros de UV-VIS dos AH estudados, em solução e no estado sólido estão mostrados na Figura 5 e 6, respectivamente. Apresentam diminuições constantes nas suas intensidades, típicas de SH. As razões E_2/E_4 (E_2 - absorbâncias em 270 nm e E_4 - em 407 nm) e E_4/E_6 (E_4 - absorbâncias em 465 e E_6 - em 665 nm) são apresentadas nos gráficos das Figuras 7 e 8. As baixas razões E_4/E_6 estão diretamente relacionadas com o aumento da conjugação de ligações químicas simples e duplas, que nos AH de solos, ou sedimentos mais antigos, correspondem à condensação de grupos aromáticos. Nos AH novos aqui estudados, no entanto, podem representar também ligações químicas conjugadas em estruturas de grupos alifáticos insaturados. Estudos mostraram que este dado independe da concentração de material húmico, mas varia para materiais obtidos de diferentes tipos de solos e sedimentos²⁰. A diminuição da razão E_4/E_6 com o tempo de compostagem sugere também interações de blocos moleculares menores via quelação de íons metálicos ácidos duros, como Fe^{3+} , por exemplo, por grupos catecolatos oriundos da desmetilação de grupos metoxilas de estruturas do tipo siringila e/ou guaiacila.

Figura 5. Espectros por ultravioleta-visível (UV-vis), amostras em solução, e por refletância (b), de 0 (A0), 2 (A1), 8 (A2), 15 (A3), 22 (A4), 29 dias (A5), lodo e serragem

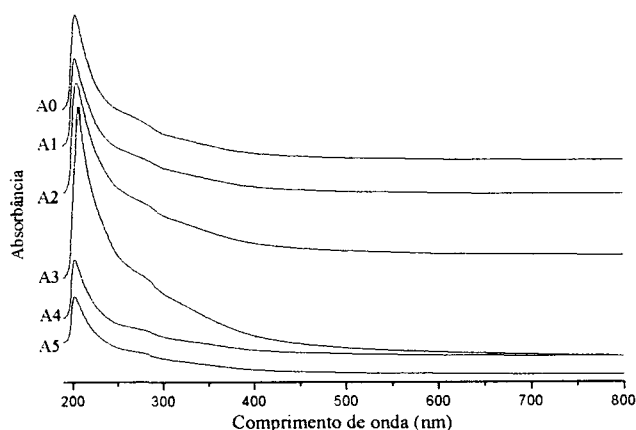
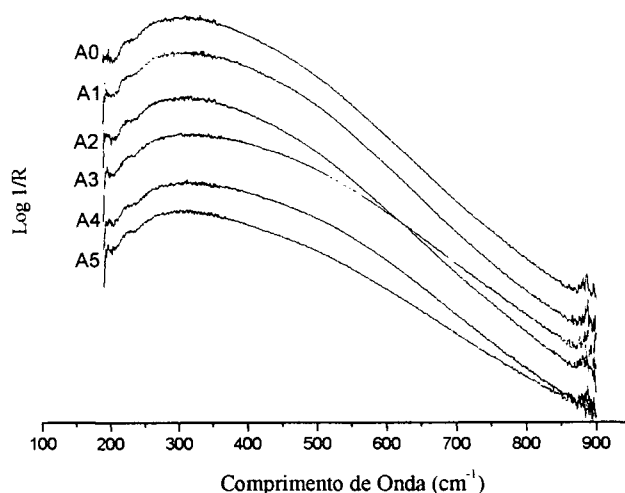


Figura 6. Espectros por ultravioleta-visível (uv-vis) por refletância, de 0 (A0), 2 (A1), 8 (A2), 15 (A3), 22 (A4), 29 dias (A5), lodo e serragem



No estado sólido, a razão E_4/E_6 é menor ainda porque, além do crescimento do número de ligações conjugadas, há a interação intermolecular própria de estado sólido (Figura 7). A razão E_2/E_4 tem sido usada como método para distinguir as diferentes origens da matéria orgânica (MO) (Figura 8). A baixa razão E_2/E_4 está relacionada com a maior participação de estruturas porfirínicas (absorção em 407 nm atribuída a banda Soret de porfirinas) com relação a estruturas de ligninas. As porfirinas metaladas nestas amostras são originárias do lodo biológico usado na compostagem, ou da síntese biológica, durante o processo de compostagem, por microorganismos do tipo actinomicetos. A razão E_2/E_4 mais alta sugere a

maior participação de plantas terrestres com altos níveis de estruturas de ligninas (absorção em 270 nm)²¹. Nas amostras deste trabalho, observou-se queda constante da razão E_2/E_4 durante o período de oxigenação, dentro do reator. Tal queda corresponde à diminuição do teor de ligninas e/ou formação de estruturas de porfirinas. Após este período, com o material no pátio da fábrica, o comportamento da razão E_2/E_4 inverteu-se indicando o consumo de estruturas porfirínicas nesta fase do processo, e/ou, a formação de estrutura aromática não condensada ligada a funções oxigenadas (Figura 8).

Figura 7. Razões E_4/E_6 em solução e em reflectância

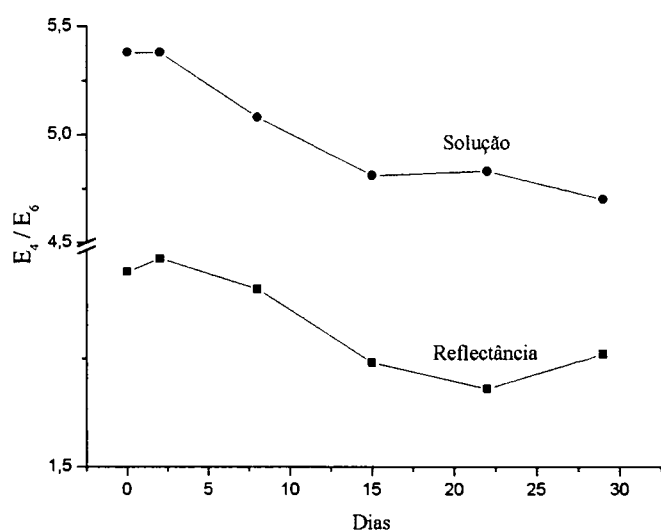
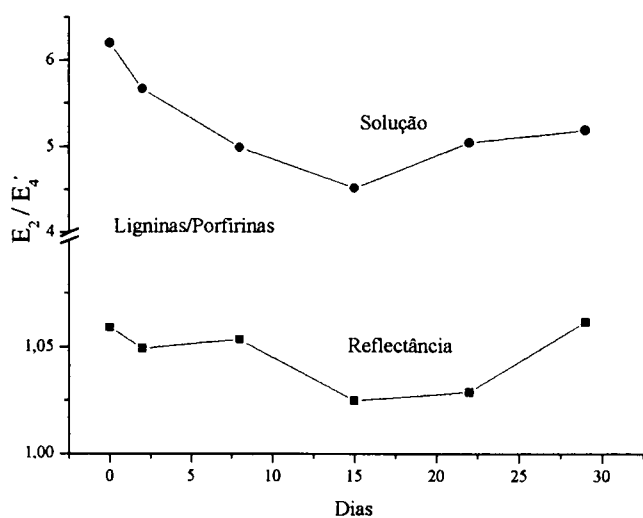


Figura 8. Razões E_2/E_4 em solução (a) e em reflectância (b)



CONCLUSÕES

Os resultados deste trabalho, mostram que o processo “Kneer”, usado para a preparação do composto, é eficiente para a transformação de resíduos ligno-celulósicos, em curto espaço de tempo (29 dias), em material fertilizante orgânico com perspectivas de aplicação agroflorestal.

Os dados de spins por grama de AH estão, em geral, de forma inversa aos dados das razões E_2/E_4 e E_4/E_6 obtidos das análises por UV-VIS, e indicam que houve quebra de ligação $\phi\text{O-CH}_3$ por cisão homolítica com formação de 2 radicais livres orgânicos, ϕO^\bullet e $^\bullet\text{CH}_3$. As possíveis estruturas de *orto*-semiquinonas formadas reagem entre si produzindo aumento da cadeia orgânica aromática, ou com $^\bullet\text{H}$ para formar grupo fenólico. Os radicais livres, $^\bullet\text{CH}_3$, devem formar metano, gás comumente liberado no processo de compostagem, por reação com o $^\bullet\text{H}$.

A análise elementar revelou razões H/C e N/C mais elevadas que na média dos AH de solos, indicando que durante a compostagem a MO tornou-se mais alifática e rica em funções nitrogenadas. As razões O/C aumentam e diminuem de valor no decorrer do processo de compostagem, indicando processos oxidativos no início, e de redução no final.

A diminuição da razão E_4/E_6 , com o tempo de compostagem, indicou o aumento do número de cadeias orgânicas, com ligações simples e duplas conjugadas, durante o processo, o que pode corresponder a aumento, também, das estruturas supramoleculares.

Os resultados aqui obtidos, sugerem que os grupos *orto*-semiquinonas formados podem, por redução, formarem estruturas *orto*-difenólicas, excelentes queladores de ácidos duros de Pearson, como os íons Fe^{3+} . Na continuação deste trabalho será mostrado, por dados de espectroscopia de EPR, que íons Fe^{3+} inicialmente na fase inorgânica do material sendo compostado, passam para a fase orgânica com o desenvolvimento do processo.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, CAPES, Fundação Araucária do Paraná e ao Programa Paraná 12 Meses (Secretaria de Agricultura do PR e Banco Mundial) pelo apoio financeiro e bolsas PG e PQ. A Tibagi Empreendimentos Ambientais pelo uso do reator de compostagem, e ao LACTEC pelas análises de termogravimetria.

REFERÊNCIAS

1. Piccolo, A.; Nardi, S.; Concheri, G.; *Soil Biol. Biochem.* **1992**, *24*, 373.
2. Novotny, E. H.; Blum, W. E. H.; Gerzabek, M. H.; Mangrich, A. S.; *Geoderma* **1999**, *92*, 87.
3. Piccolo, A.; Nardi, S.; Concheri, G.; *Eur. J. Soil Sci.* **1996**, *47*, 319.
4. Hayes, M. H. B.; Clapp, C. E.; *Soil Sci.* **2001**, 723.
5. Mangrich, A. S.; Vugman, N. V.; *Sci. Total Environ.* **1988**, *75*, 235.
6. Mangrich, A. S.; Vugman, N. V.; *Fuel* **1990**, *69*, 925.
7. Stainsack, J.; Mangrich, A. S.; Maia, C. M. B. F.; Machado, V. G.; Dos Santos, J. C. P.; Nakagaki, S.; *Inorg. Chim. Acta*, no prelo.
8. Pain, S.; Linhares, L. F.; Mangrich, A. S.; Martin, J. P.; *Biol. Fert. Soil* **1990**, *10*, 72.
9. Gomes, R. C.; Mangrich, A. S.; Coelho, R. R. R.; Linhares, L. F.; *Biol. Fert. Soil* **1996**, *21*, 84.
10. Mangrich, A. S.; Lermen, A. W.; Santos, E. J.; Gomes, R. C.; Coelho, R. R. R.; Linhares, L. F.; Senesi, N.; *Biol. Fert. Soil* **1998**, *26*, 341.
11. <http://www.ipef.br/serviços/curiosidades>, acessada em Maio de 2003.
12. Bernal, M. P.; Navarro, A. F.; Sanchez-Monedero, M. A.; Roig, A.; Cegarra, J.; *Soil Biol. Biochem.* **1998**, *30*, 305.
13. Bernal, M. P.; Paredes, C.; Sanchez-Monedero, M. A.; Cegarra, J.; *Bioresour. Technol.* **1998**, *63*, 91.
14. Provenzano, M. R.; De Oliveira, S. C.; Silva, M. R. S.; Senesi, N.; *J. Agric. Food Chem.* **2001**, *49*, 5874.
15. Saliba, E. O. S.; Rodriguez, N. M.; Moraes, S. A. L.; Piló-Veloso, D.; *Ciência Rural* **2001**, *31*, 917.
16. Filley, T. R.; Cody, G. D.; Goodell, B.; Jellison, J.; Noser, C.; Ostrofsky, A.; *Org. Geochem.* **2002**, *33*, 111.
17. Mangrich, A. S.; Lobo, M. A.; Tanck, C. B.; Wypych, F.; Toledo, E. B. S.; Guimarães, E.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2001**, *11*, 164.
18. Schinitzer, M.; Barr, M.; Hartenstein, R.; *Soil Biol. Biochem.* **1984**, *16*, 371.
19. Rashid, M. A.; *Geochemistry of marine humic compounds*, Springer Verlag: New York, 1985.
20. Deiana, S.; Gessa, C.; Manunza, B.; Rausa, R.; Seeber, R.; *Soil Sci.* **1990**, *150*, 419.
21. Foken, U.; Liebezeit, G.; *Mar. Geol.* **2000**, *164*, 173.